

ZUM MECHANISMUS
VON KONTAKTELMINIERUNGEN
DIE STEREOSPEZIFIZITÄT
DER KATALYSATOREN

Otger Neufang

1967

ZUM MECHANISMUS VON KONTAKTELMINIERUNGEN
DIE STEREOSPEZIFIZITÄT DER KATALYSATOREN

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Otger Neufang

München 1967

ZUM BEWÄHRUNG VON KONTAKTINERUNGEN
DIE STEIGERUNG DER KATALYTIKEN

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Noller

2. Berichterstatter: Professor Dr. Dr. h.c. Dr. h.c.
G.-M. Schwab



1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Noller

2. Berichterstatter: Professor Dr. Dr. h.c. Dr. h.c.

G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Mai 1967

München 1967

REPRODUKTIONSDRUCK - SCHÖN - WERDEN 12. August 1967

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwigs-Maximilians-Universität in München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Dr.h.c. Dr.h.c. G.-M. Schwab,
möchte ich herzlich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und die wohlwollende Förderung der Arbeit danken.

Herrn Professor Dr. H. Noller,
der das Thema gestellt hat, bin ich besonderen Dank schuldig für seine Hilfsbereitschaft und die wertvollen Diskussionen.

Herrn Dr. M. Nußbaum,
Deutsches Patentamt München, danke ich für die Hilfe bei der Identifizierung von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan aus den Kernresonanzspektren.

INHALTSVERZEICHNIS

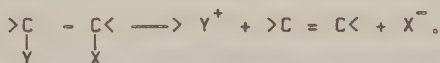
	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	7
1.1 Eliminierung in der Flüssigphase.....	8
1.1.1 Der E2-Mechanismus.....	8
1.1.2 Der E1-Mechanismus.....	9
1.1.3 Der E1cB-Mechanismus.....	11
1.2 Eliminierung in der Gasphase.....	12
1.3 Eliminierung an Festkörpern.....	13
2. Experimenteller Teil.....	17
2.1 Einleitende Bemerkungen.....	17
2.2 Aufbau der Apparatur.....	19
2.2.1 Änderung des Strömungssystems.....	19
2.2.2 Das Trägergas.....	22
2.2.3 Der Durchflußregler.....	23
2.2.4 Der Einspritzblock.....	25
2.2.5 Der Reaktor.....	26
2.2.6 Die Trennsäulen.....	26
2.2.7 Auswertung der Fraktogramme und Fehlerbetrach- tung.....	28
2.2.8 Die Katalysatoren.....	29
2.2.9 Trennung von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan	29
2.2.10 Die Identifizierung der Peaks.....	30
3. Ergebnisse.....	32
3.1.1 Messung an Kaliummetaborat.....	34

3.1.2	Messung an tri-Kaliumphosphat.....	34
3.1.3	Messung an Kaliumcarbonat.....	44
3.1.4	Messung an Kaliumsulfat.....	45
3.1.5	Messung an Bariumcarbonat.....	45
3.1.6	Messung an Bariumphosphat.....	45
3.1.7	Messung an Calciummetaborat.....	46
3.2	Zusammenfassende Ergebnisse.....	46
3.3	Messung an weiteren Katalysatoren.....	47
3.4	Messung von 1-Chlorbutan an Cerchlorid und tri-Kaliumphosphat.....	48
3.5	Die Primärproduktverteilung.....	50
3.6	Die Wandreaktion an Jenaer Glas.....	50
3.7	Die Aktivierungsenergie.....	50
4.	Diskussion der Ergebnisse.....	54
4.1	Die Konfiguration von 2,3-Dichlorbutan.....	54
4.2	Die Konformation des 2,3-Dichlorbutans.....	55
4.3	Deutung der Ergebnisse.....	60
5.	Zusammenfassung.....	64
	Literaturverzeichnis.....	66

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Eine Möglichkeit, Reaktionsmechanismen zu untersuchen, bietet die Primärproduktverteilung, sofern bei der Reaktion mehr als ein Produkt entsteht.

Für Eliminierungsreaktionen eignen sich besonders geradlinige C_4 -Ketten, die am zweiten und dritten C-Atom substituiert sind. Unter Eliminierung versteht man - speziell bei der verbreiteten β -Eliminierung -, daß sich zwei an Nachbarkohlenstoffatomen gebundene Atome oder Atomgruppen abspalten und sich zwischen diesen Kohlenstoffatomen eine Mehrfachbindung ausbildet (1, 2, 3, 4, 5, 6):



In den meisten Fällen stellt "Y" Wasserstoff dar und "X" Halogene, Phenylgruppen, Alkylgruppen, die OH-Gruppe usw.

Eliminierungsreaktionen können in der flüssigen Phase, der Gasphase und an Festkörpern ablaufen.

1.1 Eliminierungen in der Flüssigphase

Die Flüssigphaseneliminierungen, die in ionisierenden Lösungsmitteln ablaufen, sind die am genauesten untersuchten. Hughes, Ingold und Cristol klassifizierten aufgrund experimenteller Befunde drei Mechanismen der β -Eliminierung.

1.1.1 Der E2-Mechanismus

Der sehr verbreitete Mechanismus der β -Eliminierung wurde schon 1927 von Hanhart und Ingold an Tetraalkylammoniumsalzen entdeckt (7). Sie fanden heraus, daß sich die CH- und die CX-Bindung bei Anwesenheit starker Basen in einem Schritt lösen. Die Geschwindigkeit der Abspaltung ist den Konzentrationen des Substrates und der Base proportional. Daher die Bezeichnung E2 (E = Eliminierung, "2" für Kinetik zweiter Ordnung). Im Übergangszustand haben sich die CH- und CX-Bindung teilweise gelöst und die Doppelbindung teilweise gebildet:



(.... sich bildende Bindung, ---- sich lösende Bindung).

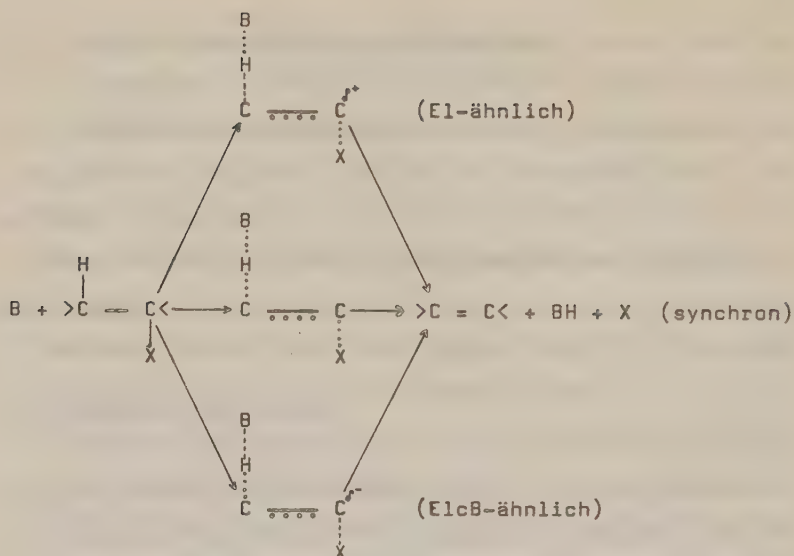
Wie später gezeigt werden konnte, braucht das Lösen der CH- und CX-Bindung nicht völlig synchron zu verlaufen <8, 9>. Man kann sich im Übergangszustand drei Extremfälle denken.

Während sich die CX-Bindung schon nahezu gelöst hat, kann die Doppelbindung noch gering ausgebildet sein und die CH-Bindung nur leicht angegriffen sein (E1-ähnlicher Mechanismus). Im anderen Extremfall liegt die CX-Bindung noch fast unverändert vor, die CH-Bindung hat sich schon fast gelöst, und die Doppelbindung hat sich schwach ausgebildet (Carbanion-ähnlicher Mechanismus). Der Synchronfall, als drittes Extremum, ist der oben beschriebene, wobei sich die CH- und CX-Bindung gleichzeitig lösen unter Bildung der Doppelbindung (siehe Abb. 1, Seite 10).

Reaktionen, die nach dem E2-Mechanismus ablaufen, haben Ingold und Mitarbeiter nachgewiesen an Tetraalkylphosphoniumsalzen, an Trialkylsulfoniumsalzen und an Alkylhalogeniden <10, 11, 12>.

1.1.2 Der E1-Mechanismus

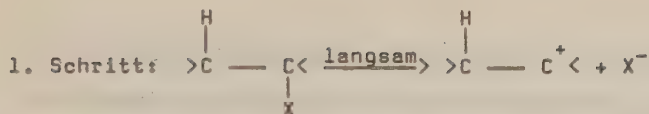
Der E1-Mechanismus wurde von Hughes entdeckt <11>. Hierbei löst sich zuerst die CX-Bindung, wobei sich im Über-



(.....: Bindung teilweise gelöst, ----: Bindung geringfügig angegriffen).

Abb. 1. Der Übergangszustand des E2-Mechanismus

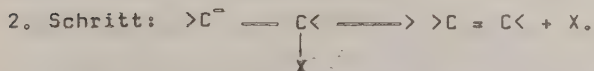
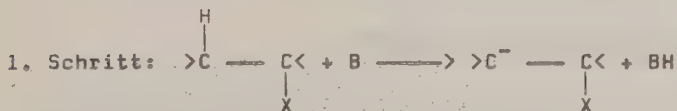
gangszustand ein Carboniumion bildet. Anschließend wird das Wasserstoffatom von dem β -Kohlenstoffatom durch eine Base gebunden. Geschwindigkeitsbestimmend ist bei der Reaktion die Bildung des Carboniumions, d. h. aber, daß sie nur von der Konzentration des Substrates abhängig ist (E: Eliminierung, "1": Reaktionskinetik 1. Ordnung):



Erhärtet wurde der El-Mechanismus durch die Olefin-Eliminierung von Sulfoniumsalzen und Sulfonhalogeniden durch Ingold und Hughes <13>, sowie von Sulfonsäureester durch Hückel und Mitarbeiter <14, 15>.

1.1.3 Der ElcB-Mechanismus

Bei diesem Mechanismus löst sich im Gegensatz zu dem El-Mechanismus zuerst die CH-Bindung, wobei ein Carbanion entsteht, und erst im nächsten Schritt erfolgt die Abspaltung des "X" von dem C-Atom <16, 17>:



Schon Frankland wies darauf hin, daß in ionisierenden

Lösungsmitteln die H- und X-Atome sich leichter aus der trans-Stellung entfernen lassen <18>. Die Stereospezifizität der Flüssigkeitseliminierungen konnten 1940 Hückel u.a. bei der Bildung von 2-Menthen und 3-Menthen aus Menthyl- und Neomenthylchloriden nachweisen. Sie zeigten, daß die Menthene nur dann entstehen, wenn sie trans-ständige CH- und CX-Gruppen haben <15>. Ebenso zeigten Cristol und Mitarbeiter, daß ein Stereoisomeres des 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexans 10^4 mal langsamer als alle anderen Isomere HCl abspaltet. Sie stellten fest, daß dieses 1,3,5-cis-2,4,6-trans Hexachlorcyclohexan das einzige Isomere ist, das keine zueinander trans-ständigen benachbarten Chlor- und Wasserstoffatome hat <16, 19, 20>. Nach Cristol und Hause scheint es wichtig zu sein, daß zur trans-Eliminierung die Konformation gestaffelt ist und H_β , C_β , C_α , X im Übergangszustand in einer Ebene liegen <21>. Eliminierungen aus der cis-Stellung heraus gehören zu den Ausnahmen.

1.2 Eliminierung in der Gasphase

Einige Verbindungen, wie Ester oder Alkylhalogenide reagieren bei 400° bis 500°C zu Olefinen ohne Anwesenheit von ionisierenden Lösungsmitteln oder Katalysatoren. Man nimmt einen cyclischen Übergangszustand an, wobei alle beteiligten Bindungen gleichzeitig gespalten werden, d.h.,

daß eine synchrone Reaktion vorliegt. Ein wichtiger Hinweis hierauf besteht darin, daß bei allen untersuchten Reaktionen stereospezifische cis-Eliminierungen beobachtet werden konnte <22, 23, 24, 25>.

Einige Bedeutung haben Gasphasenreaktionen in der Technik erhalten, weil die Produkte sehr rein sind.

1.3 Eliminierungen an Festkörpern

Eine dritte Möglichkeit, Eliminierungsreaktionen ablaufen zu lassen, bietet die Kontakteliminierung. Hierbei dienen Metalle, Metalloxide und Salze als Katalysatoren. Speziell auf dem Gebiet der HCl-Eliminierung war Schwab bahnbrechend <26>. Während in den folgenden Jahren jedoch nur kinetische Studien betrieben wurden <27, 28, 29, 30, 31>, konzentrierten sich später Noller u.a. sowie Pines u.a. auf den mechanistischen Ablauf der Reaktion.

Von Interesse ist z.B. die Frage, ob trans- oder cis-Eliminierung vorliegt. Bei Flüssigkeitseliminierungen traten die sich lösenden Atome oder Atomgruppen - von Ausnahmen abgesehen - trans zueinander aus. In der Gasphaseneliminierung fand man, daß die sich lösenden Atome und Atomgruppen ausschließlich die cis-Stellung bevorzugten. Bei

Festkörpern sind beide Möglichkeiten gegeben.

Pines und Pillai zeigten bei der Dehydratisierung von Menthol sowie Noller u.a. bei der Dehydrohalogenierung von Menthylchlorid, daß trans-Eliminierung vorliegt <32, 33>.

Bei der HCl-Eliminierung aus gasförmigem cis- und trans-Chlorstilben an Oxid- und Salz-Katalysatoren konnte bestimmt werden, daß bei der Kontakteliminierung sowohl ein cis- als auch ein trans-Mechanismus möglich ist <34>.

Bei der HCl-Eliminierung aus gasförmigem 1,2-Dichlor-1,2-diphenyläthan an CaCl_2 und CaO ließen sich die Ergebnisse so interpretieren, daß sowohl eine cis- als auch eine trans-Eliminierung möglich ist <35>.

Weder auf einen cis- noch auf einen trans-Mechanismus konnte aus 2-Chlorbutan an Salz- und Oxidkatalysatoren durch Bevorzugung von cis-2-Buten geschlossen werden <36>.

Eine weitere Aufklärung der Reaktionen bietet die Untersuchung, ob die Reaktion stereospezifisch abläuft oder nicht. Hierzu verlangt man verschiedene Konformationen der Übergangszustände für Diastereomere, aus denen verschiedene Isomere der Produkte entstehen sollen.

Hantsche und Noller ließen 2,3-Dichlorbutan, welches zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält und in der meso-Form sowie D,L-Form vorliegt, an CaCl_2 , CaO und Al_2O_3 (basisch und sauer) reagieren <37>. Wenn die Reaktion stereospezifisch verläuft, so sollte bei trans-Eliminierung aus der gestaffelten Konformation der meso-Form cis-2-Chlor-2-Buten entstehen und aus der gestaffelten Konformation der D,L-Form trans-2-Chlor-2-Buten. Bei cis-Eliminierung sollte sich aus der gedeckten Konformation der meso-Form trans-2-Chlor-2-Buten und der D,L-Form cis-2-Chlor-2-Buten bilden (siehe Abb. 2).

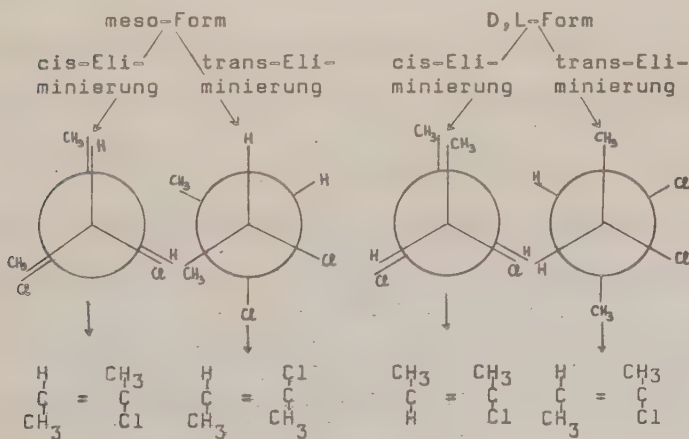


Abb. 2. Trans- und cis-Eliminierung von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan

Es zeigte sich, daß nur an den Aluminiumoxiden eine Tendenz zur Stereospezifizität vorhanden war.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun die Frage untersucht, ob es polare Festkörper - speziell Salzkatalysatoren - gibt, die die Reaktion an 2,3-Dichlorbutan stereospezifisch ablaufen lassen, da aus der Produktverteilung Rückschlüsse auf den Eliminierungsmechanismus gezogen werden können.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Einleitende Bemerkungen

Zur Untersuchung der am Katalysator entstandenen Produkte wurde die von James und Martin entwickelte Verteilungsgaschromatographie - speziell die Entwicklungstechnik - angewendet <38>. Dieses Verfahren dürfte heute in der quantitativen und qualitativen chemischen Analystechnik die empfindlichste Nachweismethode sein. Mit einem Flammenionisationsdetektor können beispielsweise noch Konzentrationen von 10^{-10} % nachgewiesen werden <39>.

Bei der Entwicklungs- oder Eluierungstechnik wird in ein dauernd strömendes Trägergas das zu trennende Stoffgemisch hineingegeben. Beide durchströmen nun ein mit einem Adsorptionsmittel bzw. einer Trennflüssigkeit gefülltes Rohr, worin das Stoffgemisch durch verschieden lange Absorptions-Desorptionszeiten getrennt wird. Die einzelnen Komponenten werden von einem Detektor erfaßt und in elektrische Impulse umgewandelt, die ein angeschlossener Schreiber oder elektronischer Integrator festhält.

Für die heterogene Katalyse werden das kontinuierliche Verfahren <40> und die von Emmett entwickelte Pulstechnik angewendet <41>.

Bei dem ersten Verfahren wird laufend Substrat verdampft und über den Katalysator geleitet. Über ein Probengeber-ventil leitet man ein fest vorgegebenes Gasvolumen, bestehend aus Trägergas, Ausgangssubstrat und Reaktionsprodukten, in die Kolonne. Hauptsächlich bei kinetischen Messungen findet das kontinuierliche Verfahren Anwendung. In der Pulstechnik befindet sich der Reaktor unmittelbar vor der Kolonne. Vor dem Reaktor werden kleinste Mengen Substrat eingespritzt, das mit dem Trägergasstrom über den Katalysator in die Kolonne wandert. Diese Technik findet Anwendung bei der Untersuchung von Produktverteilungen. Man benötigt geringe Mengen an Substrat, und daraus können sich folgende Vorteile ergeben:

- a) Die Aktivität des Katalysators läßt bei unseren Messungen in dem Zeitraum der Versuchsdurchführung nicht nach.
- b) Die bei unseren Versuchen entstehende Salzsäure ist so gering, daß Korrosionsschäden weitgehend vermieden werden.
- c) Bei teuren Reaktanten (z.B. deuterierten Substanzen) ist die Pulstechnik die wirtschaftlichste Methode.

Wie Schwab und Watson kürzlich zeigen konnten, vermag man bei Reaktionen 1. Ordnung und sehr vorsichtigem Experimentieren auch die Pulstechnik zu kinetischen Messungen heranzuziehen <42>.

2.2 Aufbau der Apparatur

Als Analysengerät wurde das von der Firma Perkin-Elmer, Überlingen/Bodensee, entwickelte Fraktometer F 6 verwendet. Ein Blockschema zeigt Abbildung 3, Seite 20. Um den für unsere Probleme gestellten Anforderungen zu genügen, wurde das Strömungssystem etwas abgeändert.

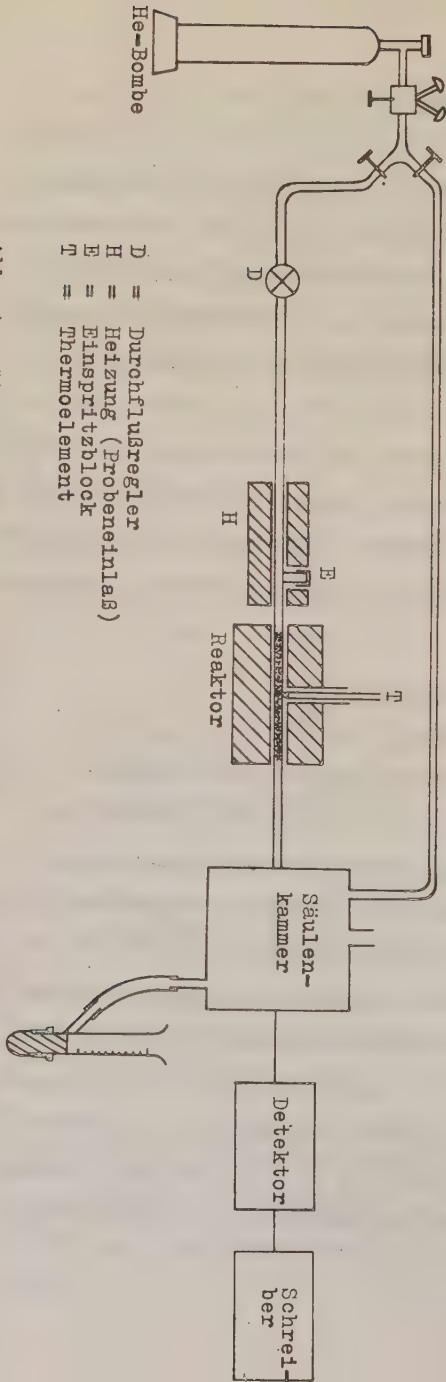
Der Aufbau der Apparatur sowie ein Vergleich der Strömungsverhältnisse vor und nach dem Umbau sind aus der Abbildung 4, Seite 20 und den Abbildungen 5 und 6, Seite 21 ersichtlich. Wir wollen nun näher auf die Einzelheiten eingehen.

2.2.1 Änderung des Strömungssystems

Bei dem ursprünglichen Aufbau gelangt das Trägergas durch das Trägergaseinlaßventil (1), den Druckfeinregler (2), das Manometer (3) zu einer Verzweigungsstelle (4), wo sich das Gas in den Vergleichsgasstrom und den eigentlichen Trägergasstrom teilt. Der Vergleichsgasstrom ist durch ein Nadelventil (5) regelbar und fließt anschließend über den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (6) wieder ins Freie. Der abgezweigte Trägergasstrom läßt sich mittels eines Strömungsreglers (7) einstellen, strömt über den Einspritzblock (8) durch die Säulen (9), wonach er nochmals verzweigt werden kann, je nachdem, ob man als Detektor den Wärmeleitfähig-



Abb. 3. Blockschema der Versuchsanordnung



D = Durchflußregler
 H = Heizung (Probeneinlaß)
 E = Einspritzblock
 T = Thermoelement

Abb. 4. Einzelheiten der Versuchsanordnung

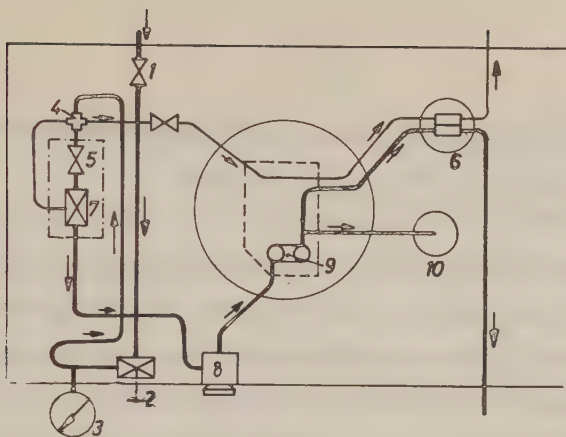


Abb. 5. Strömungsschema vor dem Umbau

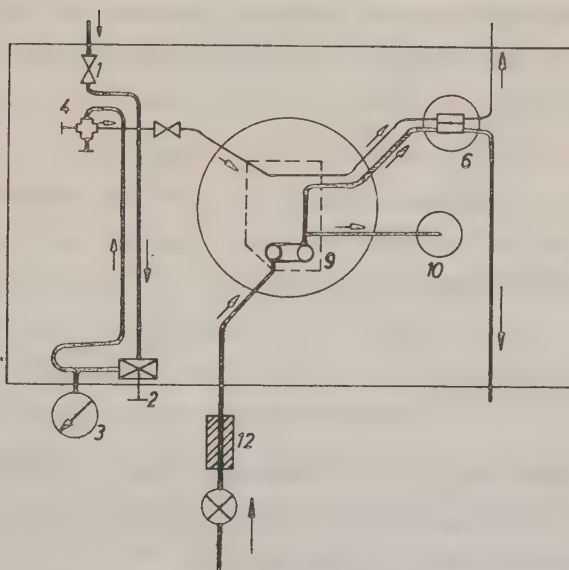


Abb. 6. Strömungsschema nach dem Umbau

keitsdetektor <WLD, (6)> oder den Flammenionisationsdetektor <FID, (10)> oder beide verwendet.

In unserem Falle wurde das Trägergas schon an der Gasflasche verzweigt. Ein Teil des Gases beschrieb den oben erwähnten Weg des Vergleichsgases. Der ursprüngliche Trägergasstrom im Gaschromatographen wurde vor dem Einspritzblock stillgelegt und dafür über einen Strömungskonstanthalter (11) und den Reaktor (12) direkt zu den Säulen (9) geleitet, von wo das Gas nun seinen alten Weg nahm. Der Umbau wurde erforderlich, weil der in dem Fraktometer eingebaute Strömungsregler die Strömung bei sich ändernder Katalysatortemperatur nicht konstant gehalten hat und somit nicht die Gewähr konstant bleibender Verweilzeiten während der Messung bot.

Es sollen nun einige Elemente der Apparatur besprochen werden, die in der Gerätebeschreibung F-104/29 der Firma Perkin-Elmer keine Erwähnung finden.

2.2.2 Das Trägergas

Als Trägergas wurde Helium verwendet. Helium verbindet alle erwünschten Eigenschaften in sich bezüglich der gleichzeitigen Verwendung des WLD und des FID.

2.2.3 Der Durchflußregler

Der Durchflußregler der Firma Dreyer, Rosenkranz und Droop AG, Hannover, gewährleistet trotz schwankenden Gegendrucks p_A einen konstanten Gewichtsdurchfluß <43>. Seine Wirkungsweise beruht darauf (siehe Abb. 9, Seite 24), daß man mit einer Drossel (1), die über eine Spindel mit Einstellknopf zu betätigen ist, den erforderlichen Durchfluß einstellen kann. Der konstante Eingangsdruck p_E wirkt auf die Unterseite der Membran (3). Durch den sich ändernden Ausgangsdruck p_A verändert sich der Druck über der Membran, die nun die Düse (2) stärker oder schwächer abdeckt, wodurch an der Drossel (1) eine konstante Druckdifferenz erreicht wird, was wiederum einen gleichbleibenden Durchfluß nach sich zieht. Der Durchflußregler gewährleistet bei einem Eingangsdruck von 2,6 ata Durchflüsse von 13 bis 160 ml/min.

Das Gerät erwies sich für unsere Versuche geeigneter gegenüber den von der gleichen Firma hergestellten Feindruckminderern. Einmal brauchte bei einer neuen Katalysatortemperatur die Strömungsgeschwindigkeit über den Katalysator nicht neu eingestellt zu werden, und zum anderen hatte das Gerät keinen Eigenverbrauch. Hantsche gibt an, daß bei einem Vor-
druck von 2 atü der Feindruckminderer bei einer Entnahme von 40 ml/min Trägergas 500 ml/min in die Atmosphäre strömen <44>. Dieses Gerät wäre bei Verwendung von Helium als

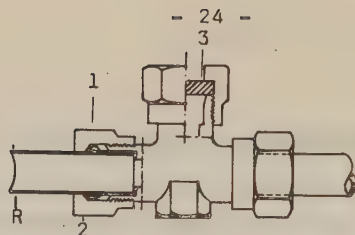


Abb. 7. Der Einspritzblock

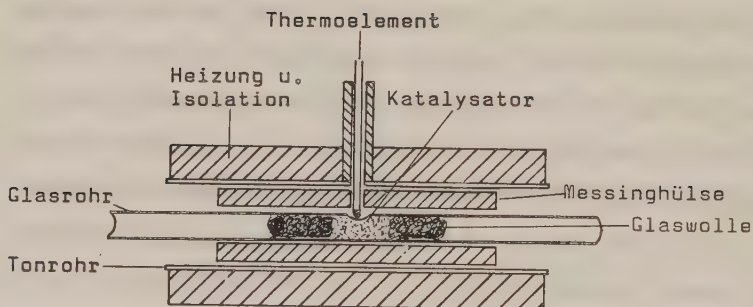


Abb. 8. Der Reaktionsofen

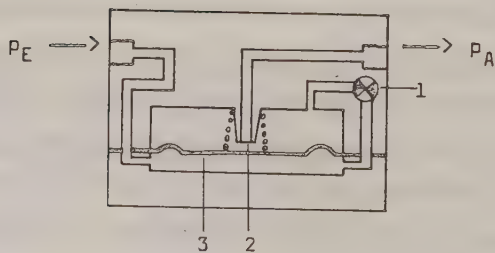


Abb. 9. Der Durchflußregler

Trägergas aufgrund wirtschaftlicher Überlegung nicht geeignet gewesen.

2.2.4 Der Einspritzblock

Als Einspritzblock diente eine Ermeto-Normverschraubung vom Typ EO-T6-LL, die in die Strömungsleitung vor dem Reaktionsofen angebracht war (siehe Abb. 7, Seite 24). Ermeto oder ähnliche Verbindungen haben den Vorteil, daß man Metallröhren druckfest verbinden kann.

Ein konischer Schneidring (1) wird über das Stahlrohr (R) geschoben und mit einer Überwurfmutter (2) derart an das Gegenstück gepreßt, daß sich der Schneidring in das Rohr einfrißt und somit druckfest verbindet. Der freie Schenkel des Ermeto-T-Stückes wurde statt mit einem Schneidring mit einer Silikongummischeibe (3) von 10 mm Durchmesser und 2 mm Stärke abgedichtet. Der Silikongummi verträgt etwa 20 bis 30 Einspritzungen, bevor er ausgewechselt werden muß. Der Einspritzblock wurde mit einer Heizschnur umwickelt und auf 150°C erwärmt. Wir wählten diese Temperatur, weil sie unterhalb der Wandreaktion an V2A-Stahl lag, aber noch ein rasches Verdampfen des Substrates gewährleistete <44>.

2.2.5 Der Reaktor

Als katalytischer Reaktor diente ein Glasrohr aus Jenaer Glas mit 7 mm Außendurchmesser und 20 cm Länge. Umschlossen wurde das Glasrohr mit einer Metallhülse, worüber wiederum ein mit Heizdraht bewickeltes Tonrohr gestülpt wurde. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Ni/Cr-Ni-Thermoelement, das mit seiner Spitze in einer Vertiefung saß (siehe Abb. 8, Seite 24).

Um die Metall-Glasverbindung gasdicht herzustellen, benutzten wir statt des in der Ermetoverbindung üblichen Schneidringes aus Messing einen Schneidring aus Teflon. Man konnte etwa 25 Versuche mit einem Schneidringsatz durchführen, bevor er ausgewechselt werden mußte.

2.2.6 Die Trennsäulen

Zur präparativen Trennung der meso- und D,L-Form des 2,3-Dichlorbutans verwendeten wir eine Glaskolonne von 1 cm Durchmesser und 2 m Länge. Gefüllt war diese Kolonne mit 20 % β,β' -Oxidipropionitril auf C-22 Firebrick 40/60 mesh der Firma Beckman, München. Die Kolonnentemperatur betrug 65°C. Bei einer Einspritzmenge von 20 μ l mit einer Hamiltonspritze des Typs 702 erreichten wir bei der ersten Fraktionierung 95 % reine Diastereomere. Bei der zweiten

Fraktionierung lag die Reinheit bei 99,7 %.

Bei der Messung der Reaktionsprodukte verwendeten wir die Kapillarsäule 9G3 (stationäre Phase: Polypropylenglykol) von Perkin-Elmer, weil normal gepackte Säulen den Nachteil hatten, auf den Fraktogrammen starke Tailings zu zeigen.

Kapillarsäulen nach Golay unterscheiden sich in ihren Grundlagen nicht von gepackten Säulen <45, 46>. Sie sind Kapillarrohre von 0,3 bis 1,0 mm Durchmesser und 10 bis 100 m Länge. Die innere Rohrwandung ist mit stationärer Phase belegt, wodurch kein Trägermaterial gebraucht wird.

Ihr Vorteil gegenüber gepackten Säulen liegt in der wesentlich besseren Trennleistung, in den kürzeren Analysenzeiten und einer niedrigeren Kolonnentemperatur. Die vorliegenden Messungen wurden bei 45°C durchgeführt. Die Gesamtretentionszeit betrug 14 Minuten. Hantsche hingegen gibt bei 90°C die Gesamtretentionszeit mit 25 Minuten an <44>. Da sich jedoch nur eine begrenzte Menge stationäre Phase auf den Kapillarwandungen befindet, ist die Belastbarkeit der Säule begrenzt. Man muß darum vor der Säule den Trägergasstrom teilen. In unserem Falle wurde ein Strömungsverhältnis von 1:90 bei einer Einspritzmenge von 0,1 µl gewählt. Da der Wärmeleitfähigkeitsdetektor zu unempfindlich für derart geringe Substanzmengen ist, wurden

die Messungen mit einem Flammenionisationsdetektor ausgeführt <47, 48>.

Die Reaktionsprodukte von 1-Chlor-Butan an CeCl_3 und K_3PO_4 wurden in einer 3 m langen und 6 mm starken Säule, die mit Dimethylsulfolan der Firma Beckman, München, gefüllt war, bei einer Kolonnentemperatur von 25°C bestimmt

2.2.7 Auswertung der Fraktoogramme und Fehlerbetrachtung

Ursprünglich war beabsichtigt, die Peakflächen mit einem elektronischen Integrator zu messen. Da einige Peaks nicht die Nulllinie erreichten, wenn andere Peaks wiedererschienen sind, haben wir die Auswertung von Hand vorgenommen. Es wurde das von Cremer ausgearbeitete Verfahren "Höhe mal Breite in halber Höhe" angewendet <49>. Nach Scott gilt dieses Verfahren als die genaueste Handauswertung <50>.

Größere Fehler werden immer dann auftreten, wenn man selbst bei der größten Detektorempfindlichkeit - kleine Umsätze hat und somit kleine Peakflächen der Reaktionsprodukte. Nach unserer Schätzung liegt der Fehler der Handauswertung zwischen 3 und 6 Prozent. Rechnet man noch unvermeidliche apparative Fehler (Detektor, Schreiber) hinzu, dürfte der Gesamtfehler bei etwa 8 Prozent liegen.

2.2.8 Die Katalysatoren

Als Katalysatoren haben wir verwendet: von der Firma Riedel - De Haën AG, Seelze-Hannover, Kaliummetaborat (technisch), Kaliumcarbonat (für Analyse), Kaliumsulfat (für Analyse), Calciummetaborat (technisch), Bariumphosphat (chemisch rein), Bariumcarbonat (chemisch rein); von der Firma E. Merck AG, Darmstadt, tri-Kaliumphosphat (mindestens 99 %).

Die Katalysatoren wurden 4 Stunden bei 380°C gesintert und anschließend 2 bis 3 Gramm in das Reaktionsrohr gefüllt, welches an beiden Enden mit Glaswolle verschlossen wurde.

2.2.9 Trennung von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan

Das von der Firma Carl Roth, Karlsruhe, bezogene 2,3-Dichlorbutan lag in einem Gemisch von etwa 50 % meso-2,3-Dichlorbutan und 50 % des Racemates vor. Der Gefrierpunkt liegt bei -80°C , der Siedepunkt bei 116 bis 119°C $\langle 51 \rangle$. Wie schon erwähnt, wurde die Trennung mit 20 % β,β' -Oxidipropionitril durchgeführt.

Aufgefangen wurden die gaschromatographisch quantitativ getrennten Formen in kleinen Kühlfallen, die in Trockeneis lagerten.

Die Identifizierung der Diastereomeren wurde mit kernresonanzspektrometrischen Untersuchungen vorgenommen⁽¹⁾.

Es zeigte sich, daß in der β,β' -Oxidipropionitrilsäule die Retentionszeit für die meso-Form kürzer als für die D,L-Form war.

2.2.10 Die Identifizierung der Peaks

Theoretisch können bei der HCl-Eliminierung am 2,3-Dichlorbutan 15 Reaktionsprodukte entstehen. Bei einmaliger HCl-Eliminierung sind dies:

- 1 und 2) 1-Chlor-1-buten cis und trans
- 3) 2-Chlor-1-buten
- 4) 3-Chlor-1-buten
- 5) 4-Chlor-1-buten
- 6 und 7) 1-Chlor-2-buten cis und trans
- 8 und 9) 2-Chlor-2-buten cis und trans
- 10) 1-Chlor-2-methylpropen-(1)
- 11) 3-Chlor-2-methylpropen-(1)

Werden beide Cl-Atome eliminiert, können nachfolgende Produkte erhalten werden:

- 12) Butadien-(1,2)
- 13) Butadien-(1,3)
- 14) Butin-(1)
- 15) Butin-(2)

(1) Herrn Henning, Chemisches Institut der Universität München, danke ich für die Hilfe bei der Erstellung und Auswertung der Spektrogramme.

Die Identifizierung der bei der Katalyse erhaltenen Produkte - hauptsächlich traten Butadien-(1,3), trans-2-Chlor-2-buten und cis-2-Chlor-2-buten auf - wurde so vorgenommen, daß ihre Retentionszeiten mit denen der reinen Substanzen verglichen wurden. Bis auf 4-Chlor-1-buten haben wir die oben genannten Produkte von der Firma Carl Roth, Karlsruhe, bezogen.

3. ERGEBNISSE

Die Auswertung der Messungen wurde so vorgenommen, daß wir die Produktverteilung sowie den Umsatz in Abhängigkeit der Katalysatortemperatur gemessen haben. Ein Beispiel der Auswertung zeigt Tabelle 1, Seite 33 für D,L-2,3-Dichlorbutan an KBO_2 . Es bedeuten:

- Spalte 1: Die Katalysatortemperatur $\langle ^\circ C \rangle$
- Spalten 2-7: Flächenwerte der Produkte außer $HCl \langle mm^2 \rangle$ (A-F siehe unten)
- Spalte 8: Flächenwert des unumgesetzten Reaktanten $\langle mm^2 \rangle$
- Spalte 9: Die Summe der Flächenwerte der Produkte $\langle S_p \rangle$
- Spalte 10: Die Gesamtfläche (Produkte plus Reaktant) $\langle S_g \rangle$
- Spalte 11: Die Summe der Flächenwerte für trans- und cis-2-Chlor-2-buten $\langle S_{c,t} \rangle$
- Spalten 12-17: Die prozentuale Produktverteilung (100 % = gesamte Produktfläche)
- Spalte 18: Der Umsatz (100 % = völliges Verschwinden des Reaktanten)
- Spalten 19-20: Der prozentuale Anteil von trans- und cis-2-Chlor-2-buten (100 % = Summe von trans- und cis-2-Chlor-2-buten).

An Produkten traten auf:

- Spalte 2: A = Butadien-(1,3)
- Spalte 3: B = Butin-(2)

Spalte 4: C = 2-Chlor-1-buten
 Spalte 5: D = trans-2-Chlor-2-buten
 Spalte 6: E = cis-2-Chlor-2-buten
 Spalte 7: F = 1-Chlor-2-buten.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T	A	B	C	D	E	F	D,L	S _p	S _g	S _{c,t}
150	3	-	2	664	24	9	2720	702	3422	688
172	8	-	-	840	27	20	3123	895	4018	867
224	17	4	6	568	34	10	1885	639	2524	602
280	41	12	3	688	72	24	1168	840	2008	760
331	220	62	18	1648	126	25	280	2111	2391	1774
379	272	51	-	1600	112	-	-	2035	2035	1712

12	13	14	15	16	17	18	19	20
A/S _p	B/S _p	C/S _p	D/S _p	E/S _p	F/S _p	S _p /S _g	t/S _{c,t}	c/S _{c,t}
0,4	-	0,3	94,6	3,4	1,3	20,5	96	4
0,9	-	-	93,9	3,0	2,2	22,3	97	3
2,7	0,6	0,9	88,9	5,3	1,6	25,3	95	5
4,9	1,4	0,4	81,9	8,6	2,9	41,8	91	9
10,4	2,9	0,9	78,2	6,0	0,1	88,3	93	7
13,4	2,5	-	78,7	5,5	-	100	93	7

Tabelle 1.

Beispiel für die Auswertung der Messung
 (Katalysator: KBO₂, Reaktant: D,L-2,3-Dichlorbutan)

Die Abbildungen 10 bis 16, Seite 35 ff enthalten aus Gründen der Übersichtlichkeit nur diejenigen Produkte (Butadien-(1,3),

trans- und cis-2-Chlor-2-buten), welche prozentual am stärksten vertreten waren. In Tabelle 2, Seite 42 ff sind die weiteren bei den einzelnen Katalysatoren entstandenen Produkte für zwei Temperaturen aufgeführt.

3.1.1 Messung an Kaliummetaborat

Kaliummetaborat (siehe Abb. 10, Seite 35) war ein sehr aktiver Katalysator. Bei 150°C lag der Umsatz schon bei 40 %. Aus meso-2,3-Dichlorbutan entstand fast ausschließlich cis-2-Chlor-2-buten. Auch bei höheren Temperaturen war der Anteil an Butadien-(1,3) gering. Weitere Produkte siehe Tabelle 2, Seite 42.

3.1.2 Messung an tri-Kaliumphosphat

Ebenso wie Kaliummetaborat ist Kaliumphosphat (siehe Abb. 11, Seite 36) ein sehr aktiver Katalysator. Auch hier trat ein deutliches Überwiegen von cis-2-Chlor-2-buten aus der meso-Form und trans-2-Chlor-2-buten aus der trans-Form auf.

Daß das cis-trans-Verhältnis bei hohen Temperaturen nicht so schön hervortritt wie bei Kaliummetaborat, liegt an dem Auftreten sehr vieler - teilweise nicht identifizierbarer - Produkte. Deutlicher zeigt Tabelle 3 (Seite 59) das cis-trans-Verhältnis auf. Weitere Produkte siehe Tabelle 2, Seite 42.

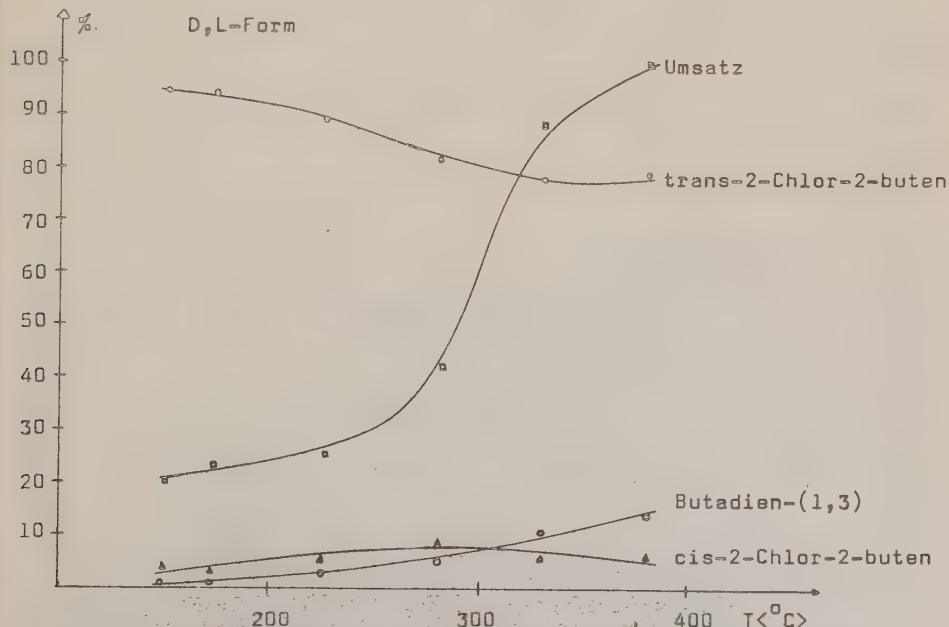
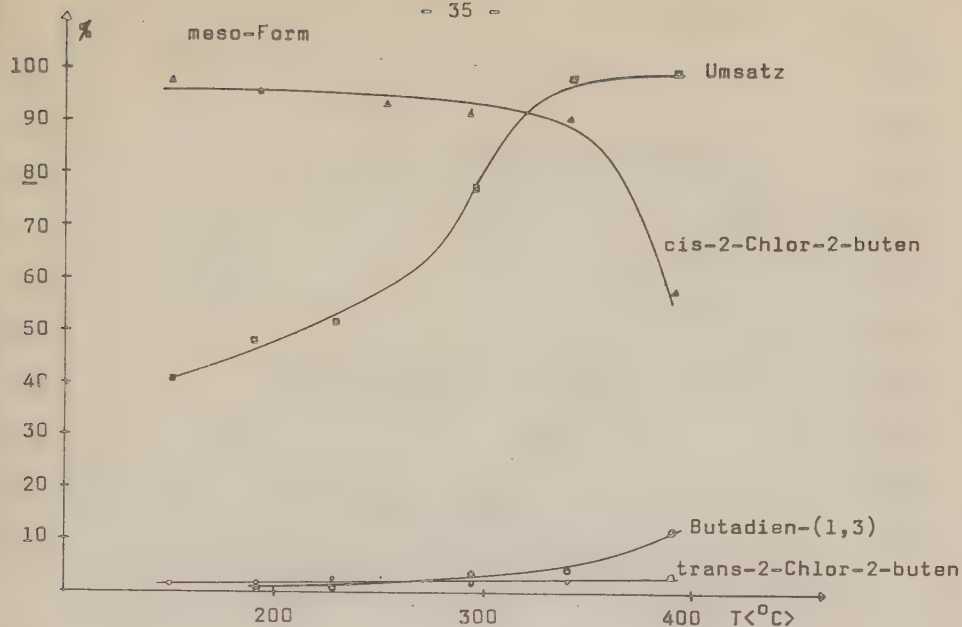


Abb. 10. Die hauptsächlichsten Reaktionsprodukte und der Umsatz von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan an Kaliummetaborat (s.a. Tab. 2, S. 42). <Umsatz (100% = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100% = gesamt gebildete Produktfläche)>

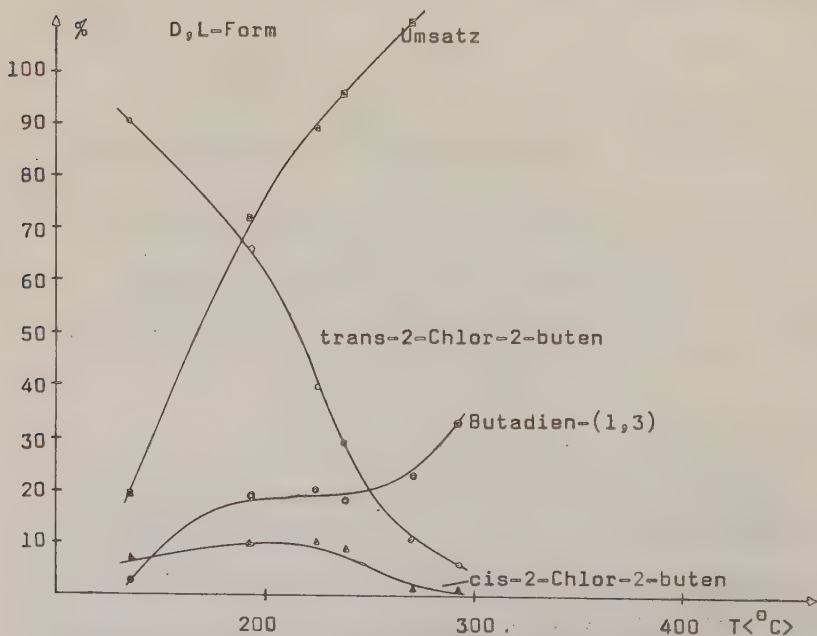
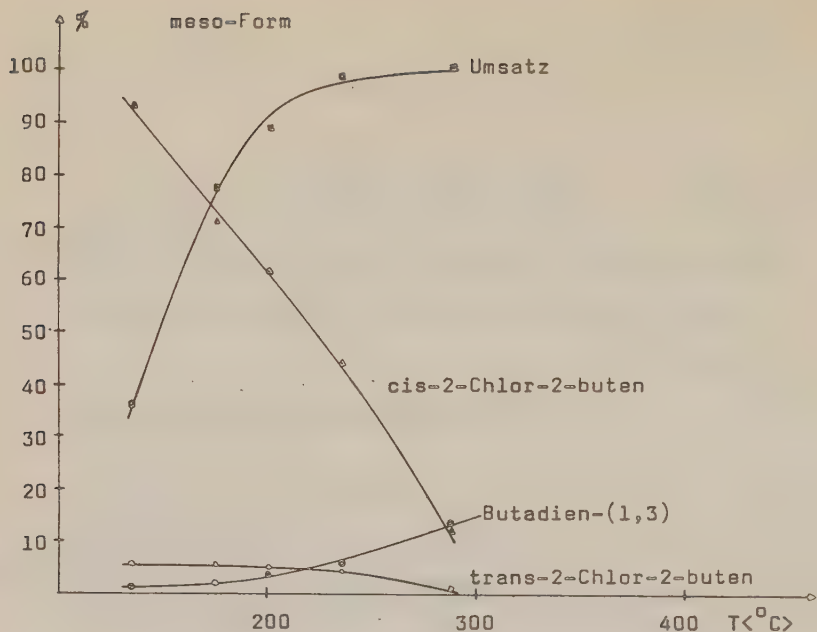


Abb. 11. Die hauptsächlichsten Reaktionsprodukte und der Umsatz von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan an Kaliumphosphat (s.a. Tab. 2, S.42). <Umsatz (100% = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100% = gesamt gebildete Produktfläche)>

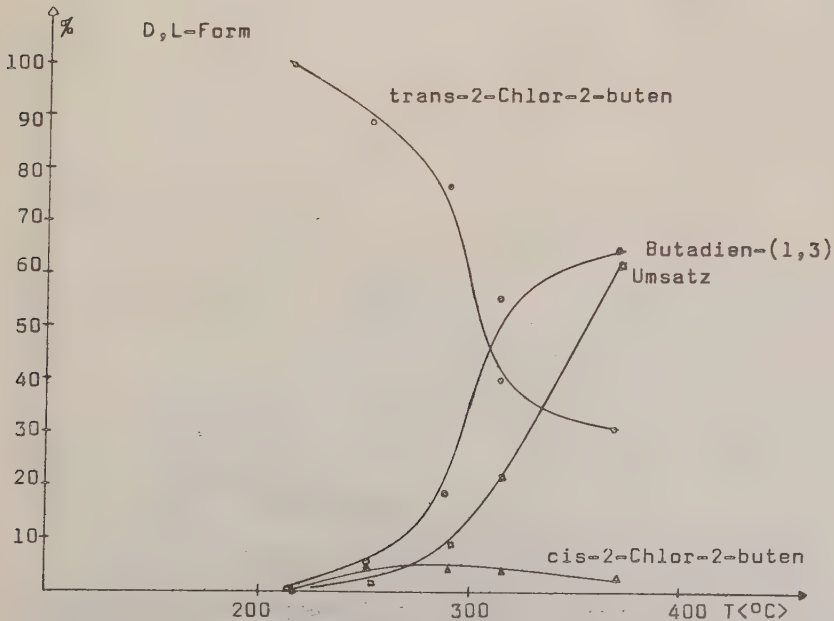
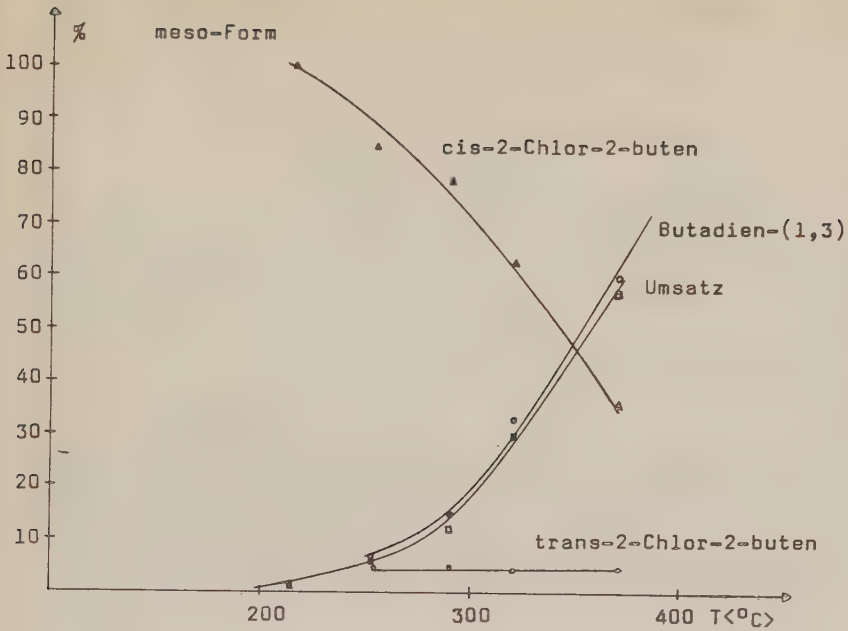


Abb. 12. Die hauptsächlichen Reaktionsprodukte und der Umsatz von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan an Kaliumcarbonat (s.a. Tab. 2, S. 43). <Umsatz (100% = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100% = gesamt gebildete Produktfläche)>

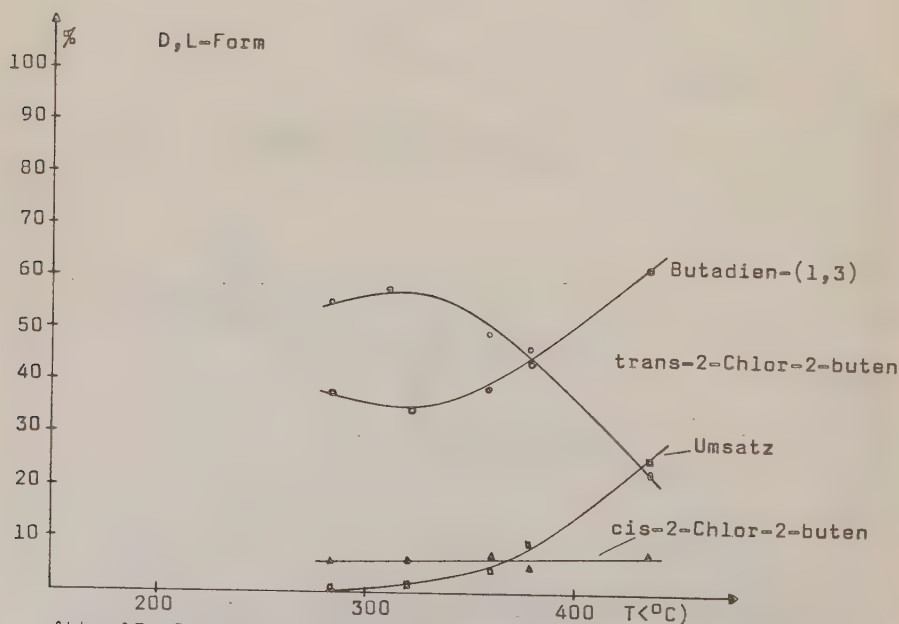
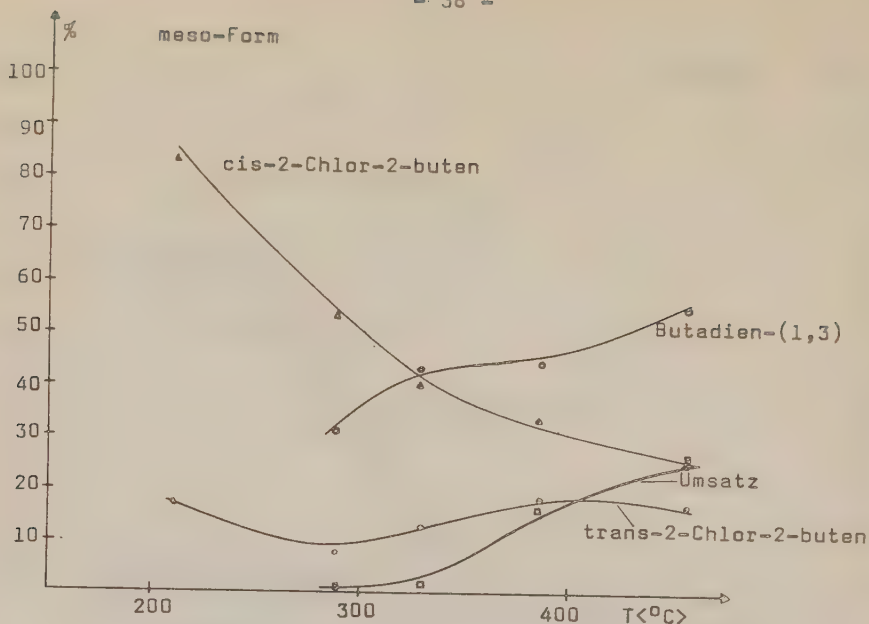


Abb. 13. Die hauptsächlichsten Reaktionsprodukte und der Umsatz von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan an Kaliumsulfat (s.a. Tab. 2, S. 43). <Umsatz (100% = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100% = gesamt gebildete Produktfläche)>

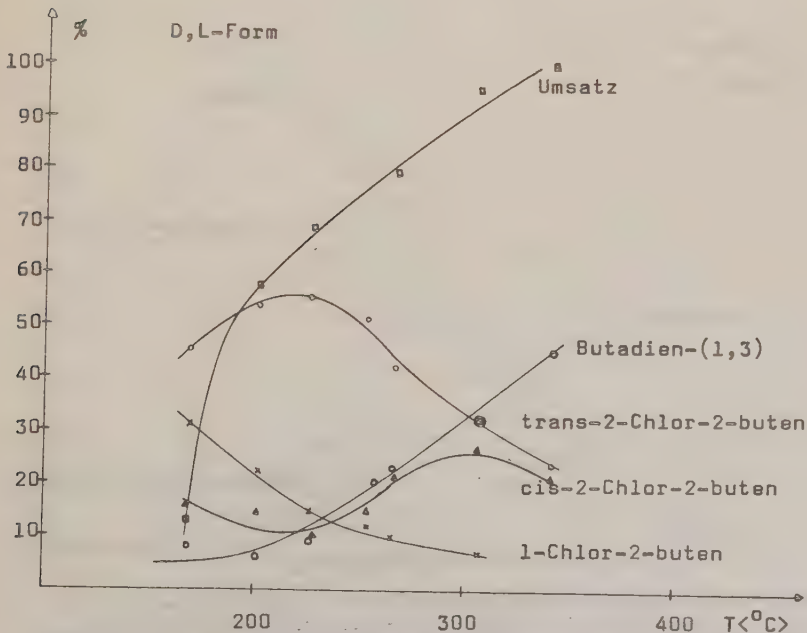
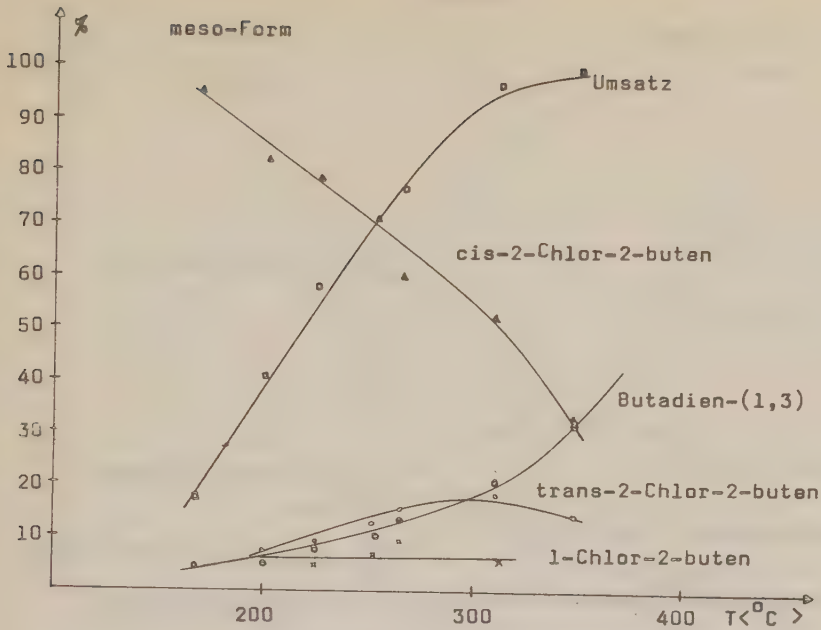


Abb. 14. Die hauptsächlichsten Reaktionsprodukte und der Umsatz von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan an Bariumcarbonat (s.a. Tab. 2, S. 43). < Umsatz (100% = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100% = gesamt gebildete Produktfläche) >

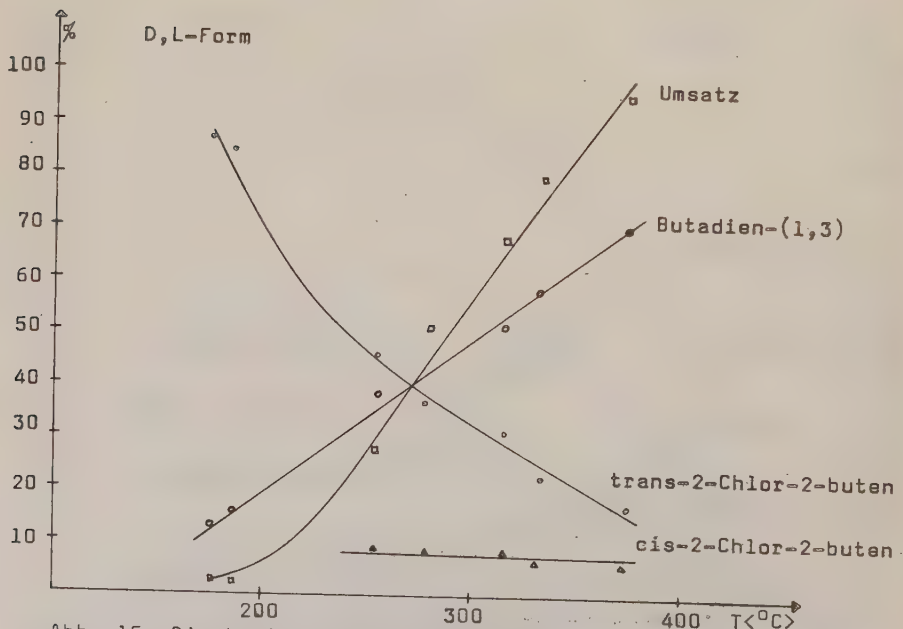
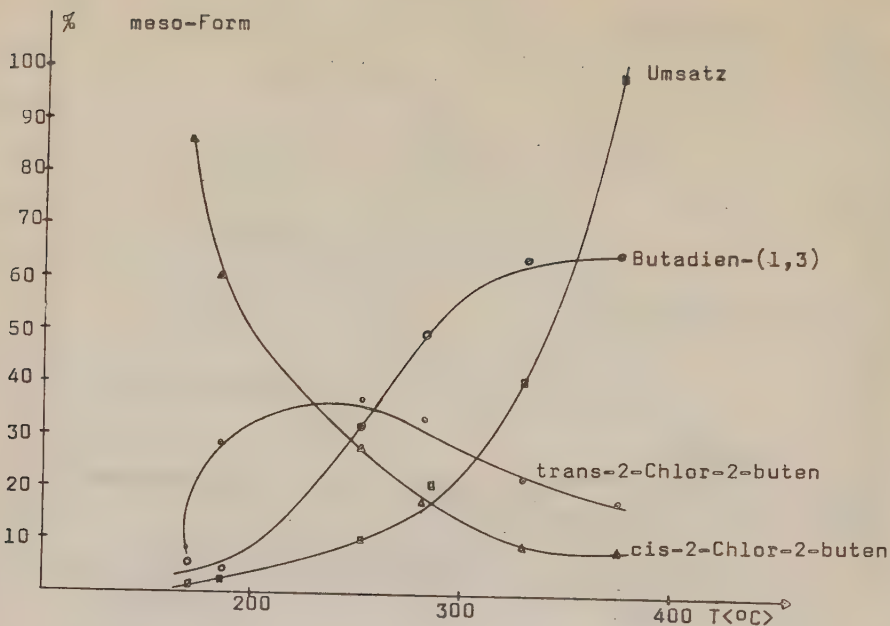


Abb. 15. Die hauptsächlichen Reaktionsprodukte und der Umsatz von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan an Calciummetaborat (s.a. Tab. 2, S. 43/44). <Umsatz (100% = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100% = gesamt gebildete Produktfläche)>

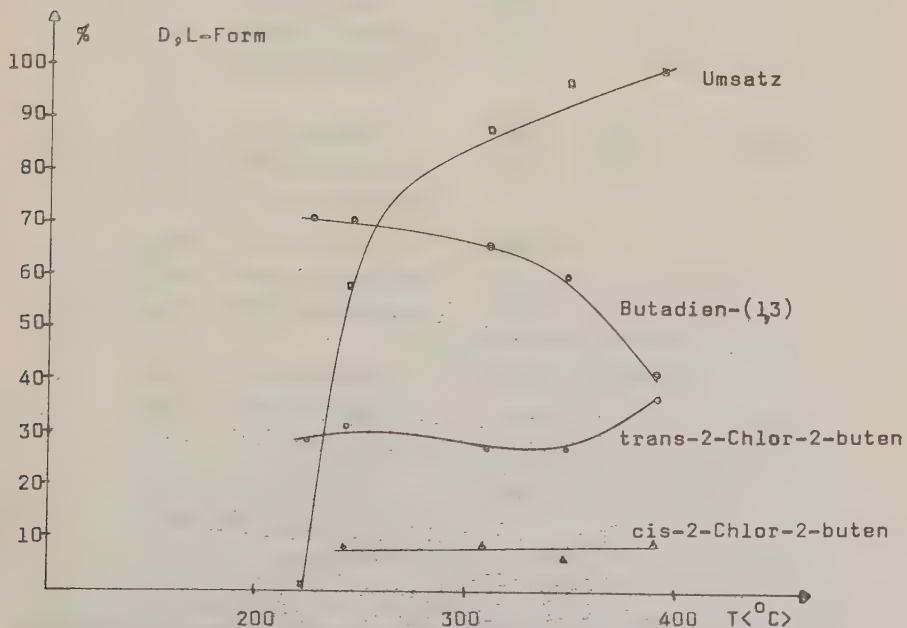
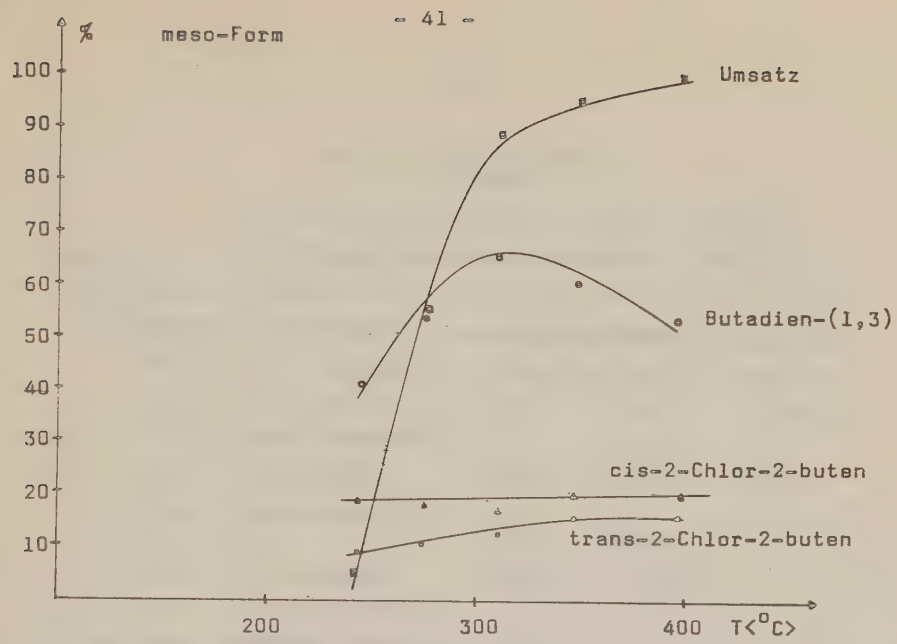


Abb. 16. Die hauptsächlichsten Reaktionsprodukte und der Umsatz von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan an Bariumphosphat (s.a. Tab. 2, S. 44). <Umsatz (100% = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100% = gesamt gebildete Produktfläche)>

Tabelle 2

Produkte, die in den Abbildungen 10 bis 16
nicht berücksichtigt wurden

Katalysator	Form	Temperatur <°C>	Produkte	Anteil ⁽¹⁾ <%>
KBO ₂	meso	340	Butin-(2)	1,3
			2-Chlor-1-buten	0,7
		388	Butin-(2)	14,3
			2-Chlor-1-buten	11,2
	D,L	331	Butin-(2)	2,9
			2-Chlor-1-buten	0,9
			1-Chlor-2-buten	1,2
		379	Butin-(2)	2,5
			2-Chlor-1-buten	0
			1-Chlor-2-buten	0
K ₃ PO ₄	meso	236	Butin-(2)	11,9
			2-Chlor-1-buten	13,0
			unbekannte	0,5
		287	Butin-(2)	20,0
			2-Chlor-1-buten	40,0
			unbekannte	6,0
	D,L	237	Butin-(2)	2,9
			2-Chlor-1-buten	18,6
			unbekannte	5,6
		292	Butin-(2)	14,5
			2-Chlor-1-buten	39,2
			unbekannte	7,0

(1) Der "Anteil an Produkt" bezieht sich auf die prozentuale Produktverteilung, wobei die gesamte Produktfläche gleich 100 % gesetzt wurde.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Katalysator	Form	Temperatur <°C>	Produkte	Anteil ⁽¹⁾ <%>
2CO_3	meso	370	2-Chlor-1-buten	0,4
	D,L	370	2-Chlor-1-buten	0,3
K_2SO_4	meso	384	2-Chlor-1-buten	5,0
		454	2-Chlor-1-buten	3,0
	D,L	377	2-Chlor-1-buten	4,0
		434	2-Chlor-1-buten	7,0
BaCO_3	meso	311	Butin-(2)	0
			2-Chlor-1-buten	0
		347	Butin-(2)	3,7
			2-Chlor-1-buten	16,0
	D,L	306	Butin-(2)	0
			2-Chlor-1-buten	0
$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$	meso	331	Butin-(2)	3,1
			2-Chlor-1-buten	3,2
			1-Chlor-2-buten	0
		376	Butin-(2)	5,6
			2-Chlor-1-buten	3,7
			1-Chlor-2-buten	2,8
	D,L	331	Butin-(2)	3,2
			2-Chlor-1-buten	3,0
			1-Chlor-2-buten	0

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Katalysator	Form	Temperatur <°C>	Produkte	Anteil ⁽¹⁾ <%>
$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$	D,L	372	Butin-(2)	1,0
			2-Chlor-1-buten	4,2
			1-Chlor-2-buten	0,4
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	meso	346	Butin-(2)	0
			2-Chlor-1-buten	2,8
			1-Chlor-2-buten	3,8
		396	Butin-(2)	0,7
			2-Chlor-1-buten	3,0
			1-Chlor-2-buten	4,0
	D,L	346	Butin-(2)	0
			2-Chlor-1-buten	2,8
			1-Chlor-2-buten	5,6
		391	Butin-(2)	1,6
			2-Chlor-1-buten	2,9
			1-Chlor-2-buten	9,2

3.1.3 Messung an Kaliumcarbonat

Kaliumcarbonat (siehe Abb. 12, Seite 37) zeigt ebenso wie die vorherigen Katalysatoren Stereospezifizität, jedoch nimmt der Anteil an Butadien-(1,3) mit steigender Temperatur stark zu. Die Aktivität des Katalysators war relativ gering. Wollten wir unterhalb eines merklichen

Einflusses der Homogenreaktion bleiben (ca. 380°C), konnten wir bei 370°C nur einen Umsatz von etwa 60 % feststellen. Weitere Produkte siehe Tabelle 2, Seite 43.

3.1.4 Messung an Kaliumsulfat

Kaliumsulfat (siehe Abb. 13, Seite 38) weist auch noch Stereospezifizität auf, jedoch ist hier eine deutliche Abnahme zu bemerken. Der Katalysator zeigt sich sehr wenig aktiv. Bei 450°C erreichten wir einen Umsatz von etwa 25 %. Auffallend hoch liegt der Butadien-Anteil. Weitere Produkte siehe Tabelle 2, Seite 43.

3.1.5 Messung an Bariumcarbonat

Bei Bariumcarbonat (siehe Abb. 14, Seite 39) überwiegt bei meso-2,3-Dichlorbutan cis-2-Chlor-2-buten, welches bei höheren Temperaturen jedoch stark abfällt. Aus D,L-2,3-Dichlorbutan erhielten wir bei mittleren Temperaturen hauptsächlich trans-2-Chlor-2-buten. Es zeigte sich noch Stereospezifizität, die bei hohen Temperaturen merklich schwächer wird. Weitere Produkte siehe Tabelle 2, Seite 43.

3.1.6 Messung an Bariumphosphat

Auffallend bei Bariumphosphat (siehe Abb. 15, Seite 40)

ist der hohe Anteil von Butadien. Stereospezifizität ist noch erkennbar. Sie ist jedoch weit weniger ausgeprägt als bei den vorherigen Katalysatoren. Weitere Produkte siehe Tabelle 2, Seite 44.

3.1.7 Messung an Calciummetaborat

Calciummetaborat (siehe Abb. 16, Seite 41) zeigt bei niederen Temperaturen und niederen Umsätzen noch Stereospezifizität. Hier liegt das cis-trans-Verhältnis bei der meso-Form zugunsten von trans-2-Chlor-2-buten, woraus man höchstens noch eine Tendenz zur Stereospezifizität ableiten kann. Auch hier fällt wieder der hohe Butadien-Anteil bei größeren Umsätzen auf. Weitere Produkte siehe Tabelle 2, Seite 43/44.

3.2 Zusammenfassende Ergebnisse

Vorbemerkung: Zur Beurteilung der Stereospezifizität genügt es, nur die Produkte aus meso-2,3-Dichlorbutan zu betrachten, weil bei stereospezifischem Ablauf der Reaktion die meso-Form eine Bevorzugung von cis-2-Chlor-2-buten gegenüber trans-2-Chlor-2-buten zeigen muß.

Bei Katalysatoren mit einwertigen Kationen kann aus meso-2,3-Dichlorbutan eine eindeutige Bevorzugung von cis-2-Chlor-

2-buten gegenüber trans-2-Chlor-2-buten festgestellt werden.

Auch bei den Katalysatoren mit zweiwertigen Kationen zeigt sich - bis auf Calciummetaborat - eine Bevorzugung von cis-2-Chlor-2-buten aus meso-2,3-Dichlorbutan. Calciummetaborat weist bei niederen Temperaturen stereospezifisches Verhalten auf, das bei Umsätzen ab 20 % jedoch nur noch andeutungsweise vorhanden ist.

Bei der Reaktion von D,L-2,3-Dichlorbutan überwiegt bei allen Katalysatoren der trans-2-Chlor-2-buten-Anteil.

Auffallend hoch liegt bei fast allen Katalysatoren der Butadien-Anteil.

3.3 Messung an weiteren Katalysatoren

Orientierende Messungen wurden noch an den Katalysatoren Kaliumchlorid, Caesiumchlorid, Strontiumchlorid, Lanthanchlorid, Cerchlorid, Caesiumsulfat und Strontiumsulfat vorgenommen. In keinem Falle konnte stereospezifisches Verhalten, d.h. ein Überwiegen des cis-2-Chlor-2-buten aus meso-2,3-Dichlorbutan festgestellt werden.

Besonders aufgefallen ist die hohe katalytische Aktivität

von Lanthan- und Cerchlorid. Schon bei ca. 200°C wurde ein Umsatz von 100 % erzielt.

3.4 Messung von 1-Chlorbutan an Cerchlorid und tri-Kaliumphosphat

Bei der Reaktion von 1-Chlorbutan können an Produkten 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten gebildet werden. Wenn - um der später folgenden Diskussion vorzugreifen - die Reaktion an den stereospezifischen Katalysatoren nach einem E2-Mechanismus abläuft, so dürfte hier nur 1-Buten auftreten, da die Bindung des Wasserstoff- und des Chloratoms gleichzeitig gelöst wird.

Zur Nachprüfung dieser Behauptung wurde einmal der nicht-stereospezifische Katalysator Cerchlorid und zum anderen der stereospezifische Katalysator Kaliumphosphat herangezogen.

An Cerchlorid traten alle erwartenden Produkte auf, während an Kaliumphosphat neben drei nichtidentifizierbaren Produkten - sie lägen in der Retentionszeit vor 1-Buten - nur 1-Buten gefunden wurde (siehe Abb. 17, Seite 49). In Abbildung 17 wurden die Peakflächen der drei unbekannten Produkte bei der prozentualen Verteilung zusammengezogen.

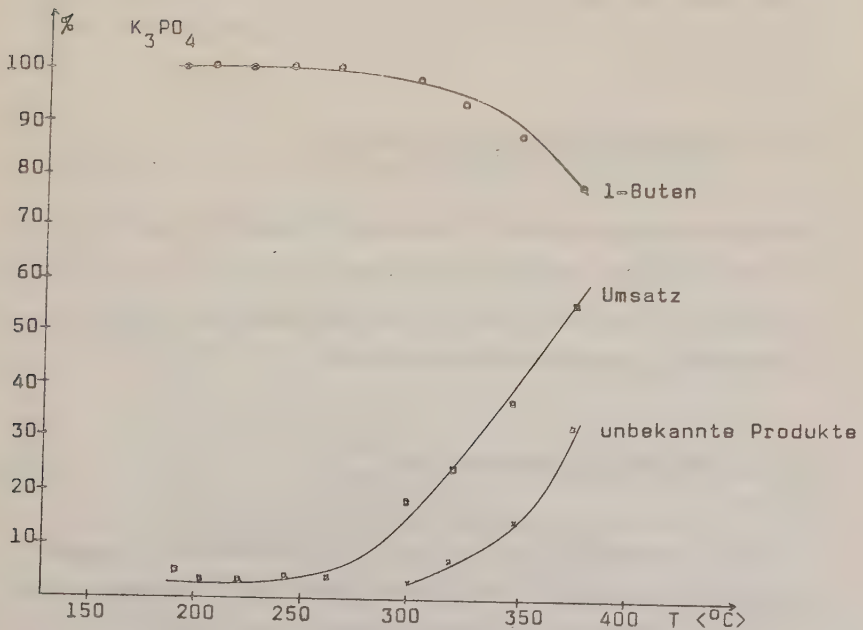
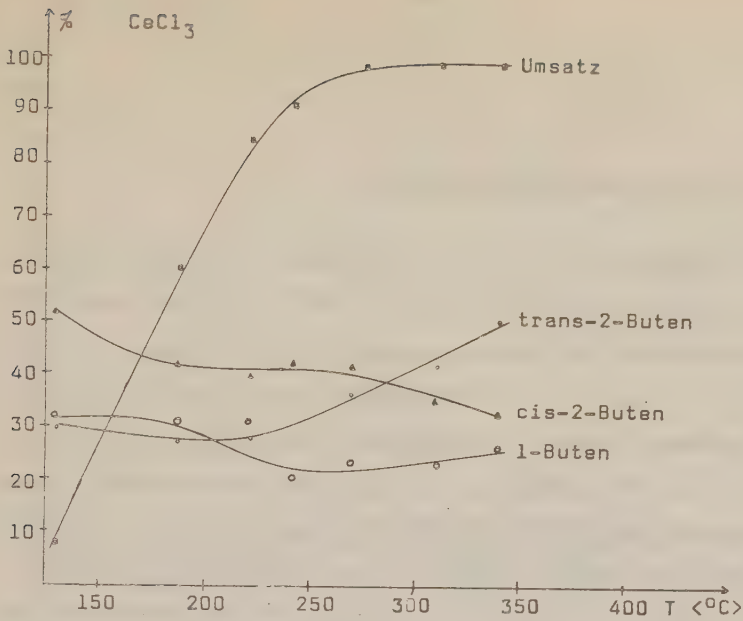


Abb. 17. Die Reaktionsprodukte von 1-Chlor-Butan an Cerchlorid und Kaliumphosphat. <Umsatz (100 % = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100 % = gesamt gebildete Produktfläche)>

3.5 Die Primärproduktverteilung

Aufschluß darüber, ob die entstandenen Produkte Primärprodukte sind, erhält man, indem man bei konstanter Katalysatortemperatur die Strömungsgeschwindigkeit ändert und mit- hin die Verweilzeit des Reaktanten am Katalysator. Als Katalysatoren wurden Kaliummetaborat bei 355°C und Bariumcarbonat bei 300°C gewählt. Die Strömungsgeschwindigkeit über den Katalysator konnte zwischen 30 und 600 ml/min variiert werden. Abbildung 18, Seite 51 und Abbildung 19, Seite 52 zeigen die prozentuale Produktverteilung und den Umsatz in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit. Man sieht, daß die Produktverteilung von der Verweilzeit am Katalysator unabhängig ist.

3.6 Die Wandreaktion am Jenaer Glas

Die Wandreaktion wurde an einem mit Glaswolle gefüllten Jenaer Glasrohr gemessen. Sie begann bei 370°C, und der Umsatz lag bei 400°C für D,L-2,3-Dichlorbutan bei 2,8 % und meso-2,3-Dichlorbutan bei 4,2 %.

3.7 Die Aktivierungsenergie

Für die einzelnen Katalysatoren ermittelten wir folgende Aktivierungsenergien (Reaktant: meso- und D,L-2,3-Dichlor-

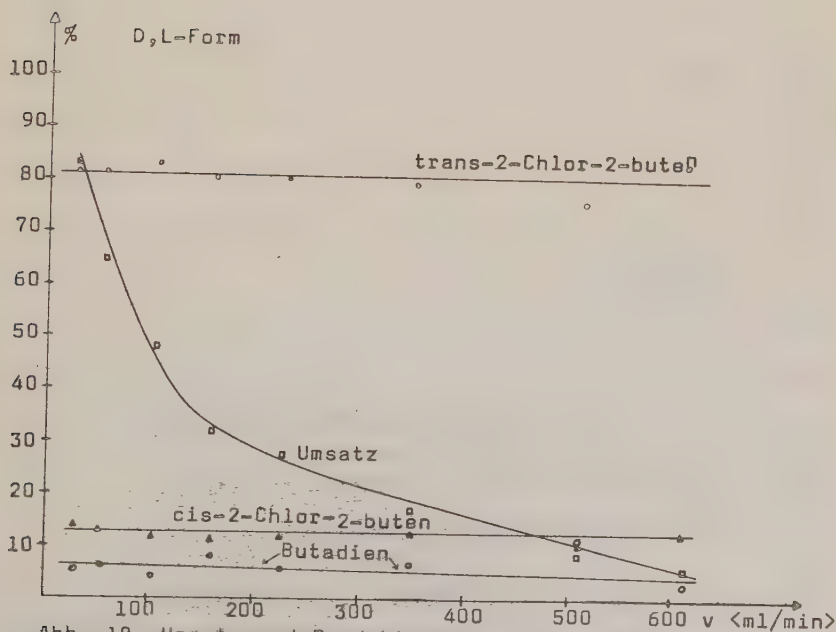
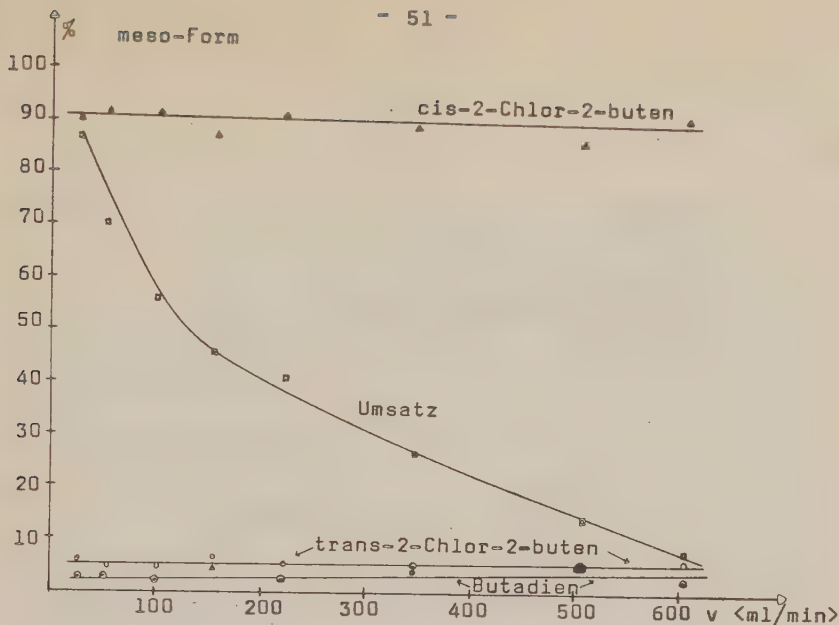


Abb. 18. Umsatz und Produktverteilung gegen Strömungsgeschwindigkeit an KBO_2 bei $T = 355^\circ\text{C}$. <Umsatz (100 % = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100% = gesamt gebildete Produktfläche)>

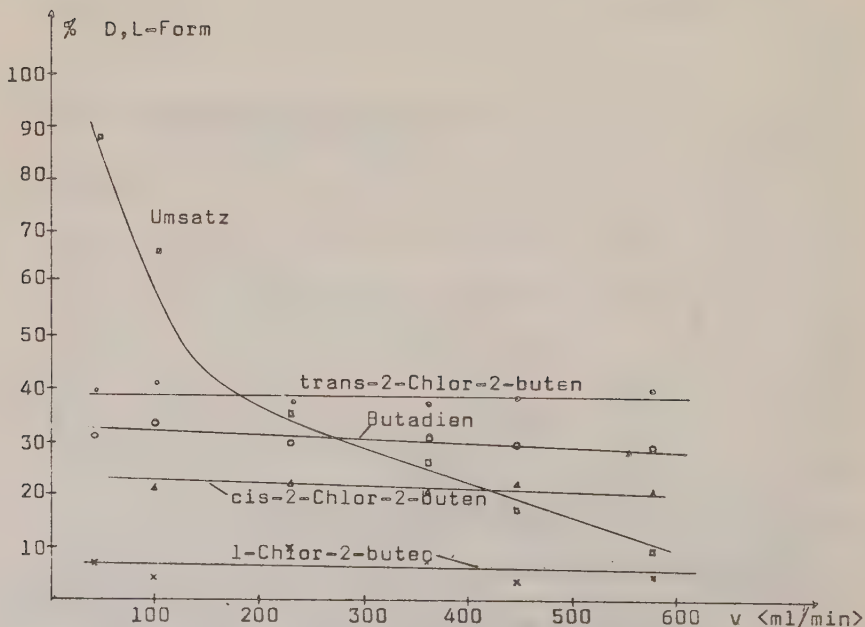
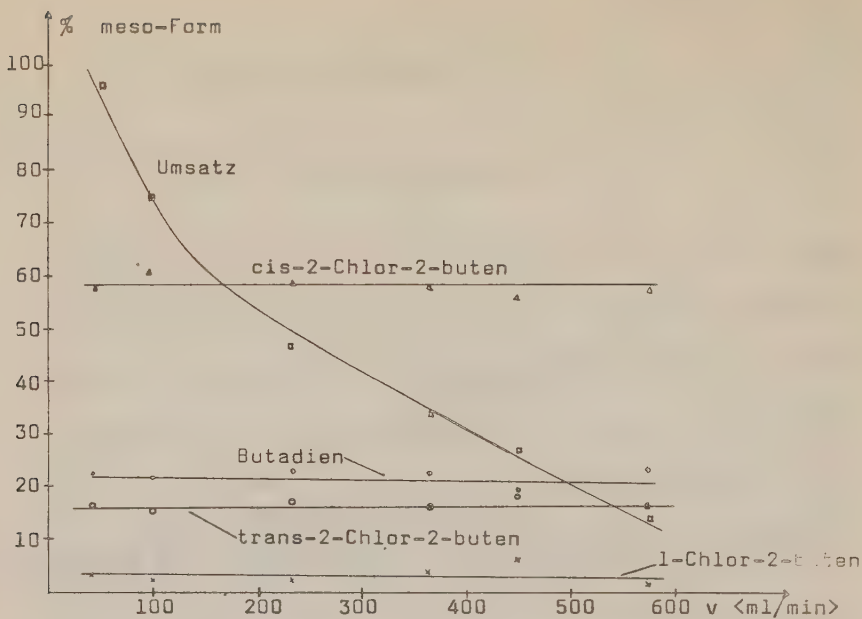


Abb. 19. Umsatz und Produktverteilung gegen Strömungsgeschwindigkeit an BaCO_3 bei $T = 300^\circ\text{C}$. <Umsatz (100 % = völliges Verschwinden des Reaktanten), Produktverteilung (100 % = gesamte gebildete Produktfläche)>

butan):

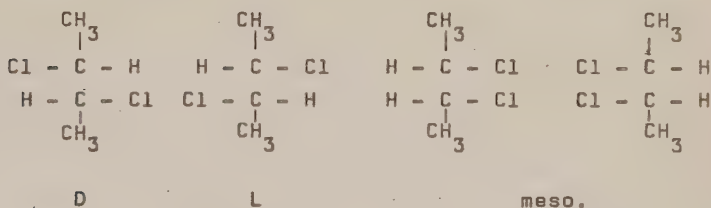
	meso-Form		D,L-Form	
Kaliummetaborat	7	Kcal/mol	8	Kcal/mol
Kaliumphosphat	8	"	8	"
Bariumcarbonat	10	"	10	"
Bariumphosphat	11	"	10	"
Calciummetaborat	13	"	12	"
Kaliumsulfat	14	"	15	"
Kaliumcarbonat	19	"	20	"

4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

4.1 Die Konfiguration von 2,3-Dichlorbutan

2,3-Dichlorbutan hat zwei einander gleiche asymmetrische Kohlenstoffatome. Theoretisch bedeutet dies vier verschiedene optische Isomere.

Nach Fischer <52> sind folgende Projektionsformeln von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan möglich:



Die konfigurativen Symbole D und L sagen nichts über das Vorzeichen der optischen Drehung aus. Sie sind Konventionssymbole und geben nur die Konfiguration des unteren asymmetrischen Kohlenstoffatoms wieder, wobei das Symbol D andeutet, daß der Substituent - hier Cl - rechts des Kohlenstoffatoms bzw. bei dem Symbol L links des Kohlenstoffatoms liegt.

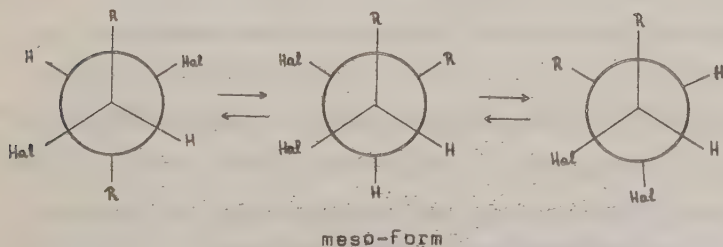
Die beiden ersten Formeln (D,L) sind zwei enantiomere aktive Formen. Die dritte und vierte Formel stellen dieselbe Mo-

lekel dar, denn sie gehen durch Drehung und Spiegelung ineinander über. Das Molekül ist optisch inaktiv und ist diastereomer zu den beiden aktiven Formen. Inaktive Diastereomere dieses Typs bezeichnet man allgemein mit meso-Formen <53, 54>.

4.2 Die Konformation des 2,3-Dichlorbutans

Die vier Kohlenstoffatome des 2,3-Dichlorbutans sind durch drei Einfachbindungen verbunden und können Rotationen ausführen. Durch sterische Hinderung und Dipol-Abstoßung unterliegen die Drehungen Rotationshemmungen.

An Verbindungen des Typs $R-CH\ Hal-CH\ Hal-R$ (Hal = Halogen) konnten mit Hilfe der Elektronenbeugung an 2,3-Dibrombutanen und der Röntgenstrahlbeugung an Stilbendibromiden die bevorzugten Konformationen nachgewiesen werden (siehe Abb. 20) <55, 56>.



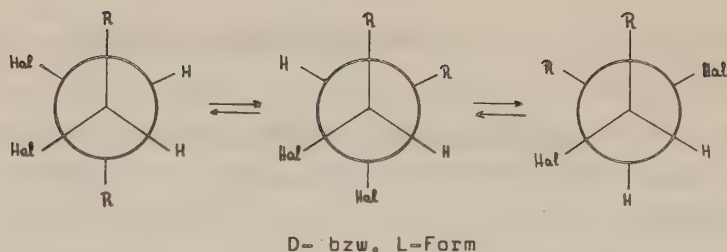


Abb. 20. Konformationen des Typs R-CH Hal-CH Hal-R

In vorliegender Abbildung haben wir die Newman-Projektion verwendet <57>. Die Projektion erfolgt so, daß man von vorne auf die Richtung der Bindung zwischen den asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die sich in der Zeichenebene befinden, blickt. Die zu dem vorderen Kohlenstoffatom gehörenden Bindungen werden bis zum Kreismittelpunkt gezogen, während die zu dem hinteren Kohlenstoffatom gehörenden Bindungen an der Kreisperipherie enden <53>.

Hantsche hat nun die potentielle Energie der Konformationen der 2,3-Dichlorbutane in Abhängigkeit des Drehwinkels errechnet (siehe Abb. 21, Seite 57) <44>. Aus den Energiewerten hat er die Besetzungszahlen der verschiedenen Konformationen abgeschätzt. Diese abgeschätzten Besetzungszahlen geben Aufschluß über das zu erwartende cis/trans-Verhältnis des entstandenen 2-Chlor-2-butens.

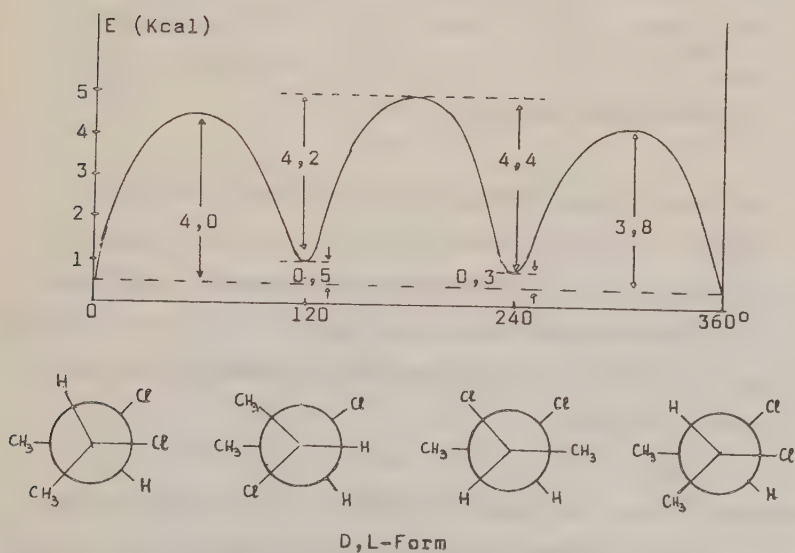
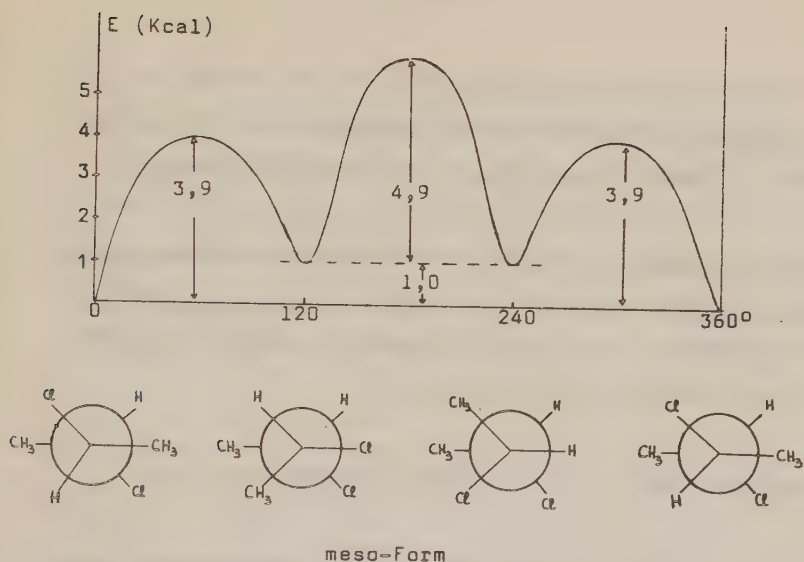


Abb. 21. Die potentielle Energie der Konformationen von meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan

Bei einer stereospezifischen trans-Eliminierung, die aus der gestaffelten Konformation heraus erfolgt (siehe auch Abb. 2, Seite 15), sollte aus der meso-Verbindung bei 177°C 96 % cis-Produkt und 4 % trans-Produkt, bei 377°C 90 % cis-Produkt und 10 % trans-Produkt entstehen und aus der D,L-Verbindung bei 177°C 2 % cis-Produkt und 98 % trans-Produkt, wenn man die Summe aus cis- und trans-2-Chlor-2-buten gleich 100 % setzt.

Voraussetzung für eine derartige Abschätzung war:

- 1.) Die Kohlenstoffatome und ihre zu eliminierenden Gruppen liegen in einer Ebene, was als erwiesen angesehen werden kann, weil sich nur unter diesen Bedingungen eine π -Bindung ausbildet.
- 2.) Als Reaktionsmechanismus wurde eine der E2-Eliminierung in der Flüssigphase ähnliche Abspaltung angenommen, d.h., sowohl das Wasserstoff- als auch das Chloratom werden gleichzeitig abgespalten. Wir wollen nun dies bei Festkörpereliminierungen als "Einschrittmechanismus" bezeichnen.

Tabelle 3, Seite 59, enthält für zwei verschiedene Temperaturen die prozentuale Verteilung von cis-bzw. trans-2-Chlor-2-buten für die von uns verwendeten Katalysatoren.

Tabelle 3

Die prozentuale Verteilung von trans- und cis-2-Chlor-2-buten bei zwei verschiedenen Temperaturen (1)

Katalysator	Form	Temperatur <°C>	trans-Form <%>	cis-Form <%>	Abb.
KRO_2	meso	150	1	99	10
		388	5	95	
	D,L	172	97	3	
		379	93	7	
K_3PO_4	meso	175	6	94	11
		287	7	93	
	D,L	192	87	13	
		292	87	13	
K_2CO_3	meso	214	0	100	12
		370	10	90	
	D,L	214	100	0	
		370	91	9	
K_2SO_4	meso	209	17	83	13
		384	35	65	
	D,L	282	90	10	
		377	91	9	
$BaCO_3$	meso	167	0	100	14
		347	30	70	
	D,L	167	75	25	
		340	54	46	

(1) 100 % = Summe von trans- und cis-2-Chlor-2-buten

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Katalysator	Form	Temperatur <°C>	trans-Form <%>	cis-Form <%>	Abb.
$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$	meso	172	9	91	15
		376	30	70	
	D,L	174	100	0	
		372	73	27	
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	meso	245	32	68	16
		367	52	48	
	D,L	214	100	0	
		366	78	22	

4.3 Deutung der Ergebnisse

Bei bisherigen Untersuchungen mit zweiwertigen Kationen wurde keine Stereospezifität gefunden. Gedeutet wurden die Ergebnisse mit einem Zweistufenmechanismus - er entspricht dem E_1 -Mechanismus der flüssigen Phase - unter intermediärer Bildung eines Carboniumions $\langle 37 \rangle$.

Bei einwertigen Kationen läßt sich - wie aus Tabelle 3, Seite 59 f, ersichtlich - eine deutliche Stereospezifität erkennen, die in folgender Reihenfolge abnimmt:



Wie aus der Flüssigkeitseeliminierung bekannt ist, sind E2-Eliminierungen in hohem Maße stereospezifisch. Aufgrund der ausgeprägten Stereospezifizität bei den von uns verwendeten Katalysatoren lag der Schluß nahe, daß die Abspaltung des Wasserstoff- und Chloratoms aus 2,3-Dichlorbutan nach einem Einschrittmechanismus erfolgt. Unsere Annahme wurde durch das Experiment von 1-Chlorbutan an Kaliumphosphat bestätigt, denn es wurde von den drei möglichen Produkten (1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten) nur 1-Buten gebildet (siehe auch Seite 48 und Abb. 17, Seite 49).

Betrachtet man die Ionenradien des Kations K^+ (Ionenradius 1,33 Å) und der Anionen (siehe Tabelle 4), so mag es

Tabelle 4⁽¹⁾

Der Ionenradius von Anionen

Ion	Ionenradius Å
CO_3^{--}	2,72
BO_2^-	2,76
SO_4^{--}	2,89
PO_4^{--}	2,94

(1) Der Ionenradius der Anionen wurde so abgeschätzt, daß wir die Summe der Atomabstände M-O und des Ionenradius des Sauerstoffions gebildet haben.

wegen der etwa doppelt so großen Anionen - das Kation kann man sich in die Anionen eingebettet denken - scheinen, daß das Wasserstoffatom wegen des früheren Kontaktes mit dem Anion vor dem Chloratom entfernt würde und im Übergangszustand des Einschrittmeehanismus der Carbanion-ähnliche Fall vorliegt (siehe Abb. 1, Seite 10).

Diese Aussage stimmt jedoch nicht mit dem experimentellen Befund überein, nach dem - aufgrund abnehmender Stereospezifizität - eine Tendenz zum Zweischrittmeehanismus vorliegt. Dies bedeutet aber, daß wir uns von dem streng synchronen Übergangszustand des Einschrittmeehanismus auf die Seite des Carboniumionen-ähnlichen E2-Übergangszustand bewegen.

Eine Erklärung für dieses Verhalten der Reaktion läßt sich herleiten, wenn man die relative Stärke von Kation und Anion betrachtet. Das Kaliumion ist ein relativ schwaches Kation (Elektronegativität des Kaliumatoms: 0,8). Ist nun ein relativ schwaches Kation mit einem relativ starken (basischen) Anion gepaart, so kann dessen Einwirkung so merklich werden, daß ein Einstufenmeehanismus vorliegt. Mit abnehmender Basizität des Anions wird der Einfluß des Kations auf das Substrat so stark, daß man sich dem Carboniumionen-Meehanismus -also dem Zweistufenmeehanismus - nähert. Dies wird deutlich, wenn wir die Abnahme der Basizität des Anions

anhand der Dissoziationskonstanten betrachtet <58>:

Säure	T <°C>	Dissoziationskonstante ⁽¹⁾ <Mol/l>
Metaborsäure	25	$7,5 \cdot 10^{-10}$
Phosphorsäure	25	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Kohlensäure	25	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Schwefelsäure	25	$1,2 \cdot 10^{-2}$

Je stärker (basisch) also das Anion, um so mehr liegt der streng synchrone Übergangszustand des E2-Mechanismus vor, um so größer ist die Stereospezifizität.

Bei den zweiwertigen Kationen, die schon relativ stark sind, wird der Einfluß auf das Substrat so stark, daß, besonders bei schwach basischen Anionen, die Tendenz zu einem Zweistufenmechanismus überstark wird.

Aus den Ergebnissen läßt sich sehr deutlich das Zusammenspiel von Kation und Anion erkennen. Man sieht, daß es sich um die Wirkung zweier katalytisch aktiven Zentren handelt, die beide gleichzeitig einwirken können oder das eine vor dem anderen.

(1) Bei der Phosphor- bzw. Kohlensäure sind wir für die Werte der Dissoziationskonstanten von der plausiblen Annahme ausgegangen, daß die Säuren nicht die letzte Dissoziationsstufe erreichen.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Kontakteliminierung von HCl aus meso- und D,L-2,3-Dichlorbutan an den Katalysatoren Kaliummetaborat, tri-Kaliumphosphat, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat, Bariumcarbonat, Bariumphosphat und Calciummetaborat untersucht.

Die Messung erfolgte mit der Pulstechnik. Die Reaktionsprodukte - es waren hauptsächlich Butadien- (1,3), trans- und cis-2-Chlor-2-buten - wurden gaschromatographisch analysiert.

Bis auf Calciummetaborat, bei dem sich nur eine Tendenz zur Stereospezifität erkennen ließ, zeigten alle Katalysatoren stereospezifisches Verhalten. Die Stereospezifität äußerte sich dahin, daß aus meso-2,3-Dichlorbutan bevorzugt cis-2-Chlor-2-buten und aus D,L-2,3-Dichlorbutan bevorzugt trans-2-Chlor-2-buten gebildet wurde.

Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, daß die Eliminierung trans und nach einem Einschrittmeehanismus ablief.

Gedeutet wurden die Ergebnisse durch das Zusammenspiel von Kation und Anion der Katalysatoren. Wenn ein relativ schwaches Kation mit einem relativ starken (basischen) Anion gepaart ist, tritt ein Einstufenmechanismus ein. Bei

zweiwertigen Kationen, die schon relativ stark sind, wird sich bei der Paarung mit relativ schwach basischen Anionen eine Tendenz zum Zweischnittmechanismus erkennen lassen.

Die Ergebnisse zeigen, daß es sich um die Wirkung zweier katalytischer Zentren handelt, die beide gleichzeitig einwirken können oder das eine vor dem anderen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. J.F. Bunnett, Z. f. Angew. Chem. 74, 731 (1962).
2. D.V. Banthorpe, Elimination Reactions, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1963.
3. J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1960.
4. P. Sykes, Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1964.
5. D.J. Cram in N.S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, J. Wiley, New York 1956, Kap. 6.
6. C.K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953.
7. W. Hanhart u. C.K. Ingold, J. chem. Soc. 997 (1927).
8. D.J. Cram, F.D. Greene und C.H. DePuy, J. Amer. chem. Soc. 78, 790 (1956).
9. D.V. Banthorpe, E.D. Hughes und C.K. Ingold, J. chem. Soc. 4054 (1960).
10. C.K. Ingold u.a., J. chem. Soc. 2342 (1929), 531, 991, 1571 (1933), 236 (1935), 2049, 2072, 2077, 2084, 2090 (1948).
11. E.D. Hughes, J. Amer. chem. Soc. 57, 708 (1935).
12. C.K. Ingold u.a., J. chem. Soc. 899 (1940), 2043, 2049, 2055, 2058, 2065 (1948).
13. E.D. Hughes und C.K. Ingold u.a., J. chem. Soc. 2038, 2043, 2049, 2084, 2090 (1940).
14. W. Hückel u. W. Tappe, Ann. 537, 113 (1939).
15. W. Hückel, W. Tappe u. G. Legutke, Ann 543, 191 (1940).

Literaturverzeichnis (Forts.)

16. S.J. Cristol, J. Amer. chem. Soc. 69, 338 (1947).
17. J. Hine, R. Wisbaeck u. O.B. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. 83, 1222 (1961).
18. P.F. Frankland, J. chem. Soc. 654 (1912).
19. S.J. Cristol, J. Amer. chem. Soc. 69, 338 (1947), 71, 1894 (1949).
20. S.J. Cristol, N.L. Hause u. J.S. Mewk, J. Amer. chem. Soc. 73, 674 (1951).
21. S.J. Cristol u. N.L. Hause, J. Amer. chem. Soc. 74, 2193 (1952).
22. C.H. DePuy u. R.W. King, chem. Revs. 60, 431 (1960).
23. D.H.R. Barton u. A.J. Head, J. chem. Soc. (London) 453 (1952).
24. H. Hartmann u. H. Heydtmann, Z. phys. Chem. NF. 28, 85 (1961).
25. H. Heydtmann u. G. Rinck, Z. phys. Chem. NF. 30, 250 (1961), 36, 75 (1963).
26. G.-M. Schwab u. A. Karatzas, J. phys. Colloid Chem. 52, 1053 (1948).
27. E. Cremer u. R. Baldt, Z. Naturforsch. 4a, 337 (1949).
28. G.-M. Schwab u. H. Noller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 58, 762 (1954).
29. G.-M. Schwab, D.M. Young, H. Noller, Z. phys. Chem. NF. 18, 181 (1958).
30. H. Noller u. K. Ostermeier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 60, 921 (1956), 63, 191 (1959).
31. H. Noller u. H. Wolff, Mitteilungsblatt der Chem. Ges. in der DDR, Sonderheft 1959 Katalyse, p. 232.
32. H. Pines u. C.N. Pillai, J. Amer. chem. Soc. 83, 2847 (1961).

Literaturverzeichnis (Forts.)

33. P. Andréu, H. Noller u.a., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.
phys. Chem. 66, 739 (1962).
34. P. Andréu, E. Schmitz u. a) Angew. Chem. 76, 184 (1964).
H. Noller, b) Z. phys. Chem. NF. 42, 270 (1965).
35. P. Andréu, H. Noller u.a., Z. Naturforsch. 19b, 649 (1964).
36. H. Noller, P. Andréu u. Naturwiss. 51, 211 (1963).
W. Löw,
37. H. Noller, P. Andréu u. J. Cat. 4, 354 (1965).
H. Hantsche,
38. A.J.P. Martin u. Biochem. J. 50, 679 (1952).
A.T. James,
39. A.J. Andreatch u. Analytic. Chem. 32, 1021 (1960).
R. Feinland,
40. L.S. Ettre u. J. Chromatogr. 3, 524 (1960).
N.J. Brenner,
41. P.H. Emmett, Adv. Catalysis 9, 645 (1957).
42. G.-M. Schwab u. A.M. J. Cat. 4, 570 (1965).
Watson,
43. Beschreibung der Firma Dreyer und Rosenkranz, Gruppe 24/69.
44. H. Hantsche, Dissertation (1964).
45. M.J.E. Golay, Gas-Chromatography, ed. V.F.
Coates u.a., Academic Press Inc.,
New York 1 (1957).
46. M.J.E. Golay, Gas-Chromatography, ed. D.H. Desty,
Butterworth Sci. Publ.,
London 36 (1958).
47. R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase,
Bd. 22/22a, 23, 24/24a, 92/92a
(1961-1965), BI Hochschultaschen-
bücherei, Mannheim.
48. H.J. Kühn, "Aus der Praxis.... für die Praxis",
Perkin-Elmer 27 GC.

Literaturverzeichnis (Forts.)

49. E. Cremer u. R. Müller, Z. Elektrochem. 55, 217 (1951).
50. R.P.W. Scott u. D.W. Grant, Analyst 89, 179 (1964).
51. Beilstein, Bd. 1, 119, E.Bd. I, 38, E.Bd. II, 82.
52. E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2683 (1891)
53. E.L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffver-
bindungen, Verlag Chemie, Wein-
heim/Bergstraße 1966.
54. H. Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie,
S. Hirzel Verlag, Leipzig 1962.
55. D.P. Stevenson u. J. Amer. chem. Soc. 61, 3173 (1939).
V. Schomaker,
56. J.D. McCullough, J. Amer. chem. Soc. 62, 480 (1940).
57. M.S. Newman, J. chem. Educat. 32, 344 (1955).
58. Landolt-Börnstein, II. Band, 7. Teil, S. 842 ff.

LEBENS LAUF

Ich wurde am 9. Januar 1936 als Sohn des verstorbenen Diplomlandwirtes Edgar Neufang und seiner Ehefrau Vilma, geb. Beck, in Koblenz/Rhein geboren.

Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschulen in St.-Goar/Rhein und Illingen/Saar, von 1946 bis 1953 das Oberrealgymnasium in Neunkirchen/Saar und bis 1956 das neusprachliche Gymnasium in Triberg/Schw.

Im Sommersemester 1956 immatrikulierte ich mich in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München für das Studium der Physik.

Nach bestandenen Vordiplom im Jahre 1960 legte ich im Mai 1962 die Diplomhauptprüfung mit dem Gesamturteil "sehr gut" ab. Die vorangegangene Diplomarbeit führte ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München aus.

Nach zwischenzeitlicher Tätigkeit im Schuldienst, begann ich im Juli 1965 mit der vorliegenden Dissertation, die ich unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Noller im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München ausführte.

Seit dem Jahre 1960 bin ich mit der Sekretärin Rosemarie Frey verheiratet.

